

В.А. Ракс^{1,2}, В.А. Турчин¹, В.Н. Зайцев¹

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДА 2,4-Д В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

¹Национальный университет им. Т. Шевченко, г. Киев, Украина;

²Университет Мулы Сыткы Кочман, г. Кётэкли/Мугла, Турция

victoriia2005@gmail.com

Предложен новый адсорбент на основе кремнезема с ковалентно-иммобилизованными группами тритона X-100 для извлечения и концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) из водных объектов. Извлечение этого пестицида в фазу адсорбента происходит в форме его ионного ассоциата катионными ПАВ. Показано, что применение цетилтриметиламмоний бромиды позволяет достичь 94%-ной степени извлечения пестицида. При элюировании ацетонитрилом достигается 50-кратное абсолютное концентрирование 2,4-Д, что позволяет проводить его определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием с пределом определения 0,07 мг/дм³ и диапазоном линейности от 0,09 до 0,20 мг/дм³.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, твердофазная экстракция, хлорсодержащие пестициды.

Введение. Использование пестицидов остается одним из основных путей интенсификации сельского хозяйства во всем мире. В нашей стране наиболее распространены пестициды на основе хлорфенокси-карбоновых кислот. Сами пестициды, а также продукты их распада достаточно токсичны, поэтому их ПДК в водных объектах составляет 1 – 0,01 мг/дм³ [1].

Для определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) перспективными считаются капиллярный электрофорез [2, 3], высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и газовая хроматография (ГХ) [4 – 6]. При анализе природной и питьевой вод требуется предварительное концентрирование пестицида [7, 8]. Для этого обычно

© В.А. Ракс, В.А. Турчин, В.Н. Зайцев, 2015

используют метод твердофазной экстракции (ТФЭ). Однако применяемые в настоящее время адсорбенты недостаточно селективны [9].

В [10 – 11] установлено, что более эффективным адсорбентом для концентрирования 2,4-Д может быть кремнезем с ковалентно-иммобилизованными группами тритона X-100 (SiO_2 -ТХ).

Цель данной работы – разработка сорбционно-хроматографического метода определения 2,4-Д в водных объектах с использованием SiO_2 -ТХ в качестве адсорбента; определение влияния различных факторов на полноту извлечения целевого аналитического вещества и качество ВЭЖ; апробация методики на реальных водных объектах.

Методика эксперимента. В опытах использовали этиловый спирт ("х.ч."), диэтиловый эфир ("х.ч."), ацетонитрил для ВЭЖХ фирмы "Merck" без дополнительной очистки. При приготовлении водных растворов использовали дистиллированную воду. Необходимые значения pH создавали с помощью растворов NaOH, Na_2CO_3 или HCl и контролировали иономером И-160 М.

Исходные растворы 0,1 М Na_2CO_3 , 0,1 М NaOH, 10^{-3} М ПАВ готовили путем растворения точных навесок реактивов квалификации "х.ч." в дистиллированной воде. Раствор 0,1 М HCl приготавливали из фиксанала.

Стандартный раствор 2,4-Д с концентрацией 100 мкг/см³ готовили по точной навеске препарата фирмы "Dow Elanco" (чистота 99,5%) в ацетонитриле и хранили при 4 – 8°C. Рабочие растворы готовили путем разведения стандартного во время проведения анализа.

Определение 2,4-Д проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu SPD-6А с УФ-детектором при следующих условиях: колонка с обращенно-фазовым сорбентом Kromasil C18 (150 × 3,2 мм, 5 мкм); температура колонки – 35°C; подвижная фаза (ПФ) ацетонитрил – вода – уксусная кислота в объемном соотношении 40:59,5:0,5; скорость потока ПФ – 1,3 см³/мин; $\lambda = 220$ нм. Содержание 2,4-Д определяли методом внешнего стандарта, в качестве которого использовали стандартный раствор того же вещества. Для кондиционирования хроматографической колонки ее промывали подвижной фазой со скоростью подачи растворителя 1,0 см³/мин до установления стабильной базовой линии.

В качестве адсорбента для концентрирования 2,4-Д использовали кремнезем Силохром С-120 (г. Ставрополь, Россия) с удельной площадью поверхности 120 м²/г, синтезированный по [12]. Поверхность сорбента SiO_2 -ТХ имела бифункциональную природу и содержала гидро-

фильные полиоксиэтильные и диольные (90%), а также гидрофобные изооктилфенольные (10%) группы. Патрон для ТФЭ готовили путем заполнения картриджа для ТФЭ ($d = 10$ мм) водной суспензией адсорбента ($m = 0,1 - 0,3$ г). Перед использованием патрон кондиционировали, пропуская через него последовательно ацетонитрил, этанол, раствор этанол – вода (1:1) и воду.

Сорбционные способности SiO_2 -ТХ изучали в статических и динамических условиях. В статических условиях исследовали модельные растворы А, которые были получены путем смешивания $0,1 - 1$ см³ рабочего раствора 2,4-Д с концентрацией 20 мкг/см³ и 20 см³ раствора КПАВ с концентрацией $(0,2 \div 0,8) \cdot 10^{-4}$ М, и доводили общий объем водой до 50 см³. Аликвотную часть ($10 - 25$ см³) модельного раствора А приливали к навеске ($0,1 - 0,5$ г) SiO_2 -ТХ, суспензию перемешивали в течение 30 мин, твердую фазу отделяли, а в водном растворе определяли содержание 2,4-Д по методике [13] и после его десорбции в ацетонитрил.

В динамических условиях через патрон для ТФЭ пропускали $0,05 - 0,5$ дм³ модельного раствора В со скоростью $1 \div 3$ см³/мин, который получали путем разведения модельного раствора А водой. После пропускания раствора с аналитическим веществом патрон промывали водой (5 мм³), высушивали в потоке азота и элюировали $1 - 5$ см³ ацетонитрила со скоростью $1,5$ см³/мин. В полученном элюате методом ВЭЖХ определяли содержание 2,4-Д.

Результаты и их обсуждение. В отличие от широко используемого SiO_2 - C_{18} , адсорбент, предлагаемый для ТФЭ 2,4-Д из водных растворов, не имеет высокой гидрофобности. Напротив, SiO_2 -ТХ содержит значительное количество (до 90% от общего состава органической привитой фазы) гидрофильно-алкилдиольных групп, что дает возможность селективно извлекать из водных растворов полярные соединения и вещества, которые специфически взаимодействуют с иммобилизованными на кремнеземе фрагментами. Такими соединениями являются ионные ассоциаты (ИА) органических кислот с КПАВ [14]. В то же время замена воды на плохо сольватирующий растворитель, например ацетонитрил, может привести к десорбции ИА в раствор.

В работе было исследовано влияние кислотности водного раствора, концентрации и природы КПАВ на полноту извлечения 2,4-Д предложенным сорбентом. Во всем изученном диапазоне кислотности в отсутствие КПАВ 2,4-Д практически не извлекается из водного

раствора на SiO_2 -ТХ, тогда как в присутствии КПАВ – эффективно извлекается в диапазоне рН 6 – 10. Влияние природы КПАВ на степень удерживания их ионными ассоциатами с 2,4-Д изучали для пяти ПАВ, отличающихся длиной углеводородной цепи в диапазоне C_{10} – C_{16} . Во всем диапазоне концентраций КПАВ увеличение длины углеводородного радикала ведет к повышению степени извлечения 2,4-Д в фазу адсорбента. Это свидетельствует о более эффективном удерживании длинноцепочечных КПАВ поверхностью SiO_2 -ТХ. Сравнение влияния природы четвертичного азота КПАВ на полноту извлечения 2,4-Д указывает, что на SiO_2 -ТХ максимально эффективно извлекаются ионные ассоциаты 2,4-Д с аммонийными КПАВ. Это можно объяснить более эффективной гидратацией аммонийной соли ионного ассоциата по сравнению с пиридиновой. Поэтому именно цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) был выбран для последующих исследований.

Значения степени извлечения 2,4-Д в фазу адсорбента (94%) и общего выхода аналитического вещества после его ТФЭ-концентрирования (92%) указывают на количественную десорбцию адсорбата в ацетонитрильный элюат при избранных условиях анализа. Было показано, что изотермы адсорбции 2,4-Д на SiO_2 -ТХ и SiO_2 - C_{18} можно описать уравнением Ленгмюра. Рассчитанная по этому уравнению максимальная сорбционная емкость SiO_2 -ТХ к 2,4-Д в 2,8 раза выше, чем для SiO_2 - C_{18} . Значение коэффициента распределения в этом диапазоне достигает $9 \cdot 10^2$ см³/г.

Экспериментально доказано, что повышение скорости пропускания раствора в 10 раз уменьшает выход аналитического вещества до 30%. Для выбранного картриджа нам удалось установить, что полнота извлечения этого вещества обратно пропорциональна квадратному корню скорости пропускания раствора. Если учесть, что в области Генри степень извлечения 2,4-Д в фазу адсорбента не зависит от его концентрации в растворе, можно рассчитать оптимальную скорость пропускания раствора (v , см³/мин) для достижения желаемого выхода пестицида (R , %) по уравнению

$$v = \left(\frac{K}{R} \right)^2,$$

где K – константа колонки, которая в нашем случае составляет 105 ± 5 .

Для достижения максимально высокой степени извлечения пестицида далее использовали низкую (1,5 см³/мин) скорость пропускания раствора.

Влияние компонентов матрицы на полноту извлечения 2,4-Д изучали на модельных водных растворах, содержащих 0,4 мг/дм³ 2,4-Д (ПДК для поверхностных вод) и 10¹ – 10³-кратные мольные избытки типичных макрокомпонентов природных вод (таблица).

Эффективность извлечения 2,4-Д в динамических условиях его концентрирования на SiO₂-ТХ в присутствии сопутствующих соединений

Сопутствующие соединения	Степень извлечения 2,4-Д при массовых избытках сопутствующих соединений, %			
	0,5	10	110	1100
Na (I)	–	91	87	77
Mg (II)	–	91	80	77
Ca (II)	–	91	75	72
Fe (III)	–	91	61	49
Zn (II)	–	91	52	35
Cu (II)	–	91	50	19
Хлориды	–	91	89	75
Сульфаты	–	90	73	72
Фосфаты	–	91	70	62

Примечание. Колонка для ТФЭ с $h = 10$ и $d = 10$ мм; $m(\text{SiO}_2\text{-ТХ}) = 0,2$ г; $C_{2,4\text{-Д}} = 0,4$ мг/дм³ ($1,8 \cdot 10^{-6}$ М); $C_{\text{ЦТМАБ}} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ М; $V_{\text{раствора}} = 50,0$, $V_{\text{элюата}} = 1,0$ см³; $v = 1,5$ см³/мин; pH 8,8.

Как видно из таблицы, ионы Ca²⁺, Na⁺ и Mg²⁺, Cl⁻ и SO₄²⁻ одинаково слабо влияют на степень извлечения целевого пестицида. Это позволяет утверждать, что влияние данных ионов проявляется неспецифически, за счет их вклада в суммарную ионную силу раствора. Среди изученных микрокомпонентов раствора наиболее сильно влияет на общий выход 2,4-Д присутствие ионов меди.

Методика проведения анализа. К 1 ÷ 30 см³ водного раствора, содержащего до 20 мкг 2,4-Д, прибавляют 1 см³ стандартного раствора 2,4-Д в ацетонитриле (внутренний стандарт), продувают азотом для удаления остатков органических растворителей и прибавляют 20 см³ $8,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора ЦТМАБ. Раствором Na₂CO₃ доводят кислотность водного рас-

творя до рН $8,8 \pm 0,1$ и пропускают его через ТФЭ-колонку, заполненную SiO_2 -ТХ ($m = 0,2$ г, $d = 10$ мм, $h = 10$ мм) со скоростью $1,5$ см³/мин. После прохождения всего раствора колонку промывают водой (5 см³) и элюируют аналитическое вещество 1 см³ ацетонитрила со скоростью $1,5$ см³/мин. Содержание 2,4-Д в ацетонитрильном концентрате определяют методом ВЭЖХ с УФ-детектированием.

Предложенная методика была апробирована на водных матрицах разной природы (вода из озер, открытого канала водоснабжения, проточная питьевая, модельные растворы на их основе) с различной степенью насыщения кислородом. Концентрацию введенного пестицида выбирали более низкой, чем его ПДК в природной воде (от $0,1$ до $0,4$ ПДК). Найденное количество аналитического вещества незначительно отклоняется от введенного; относительное стандартное отклонение не превышает $0,05$. Содержание 2,4-Д соответствует пределу определения данным методом. Предложенная методика превосходит утвержденную Министерством здравоохранения Украины по пределам определения, линейному диапазону концентраций, точности и воспроизводимости.

Выводы. Показано, что кремнезем с иммобилизованными группами тритона X-100 может быть использован для аналитического концентрирования 2,4-Д с последующим его ВЭЖХ-определением в ацетонитрильном концентрате.

Концентрирование 2,4-Д на SiO_2 -ТХ происходит за счет солиubilизации его ИА с КПАВ иммобилизованными на поверхности адсорбента полиоксиэтиленовыми фрагментами Тритона X-100. В диапазоне $C_{10} - C_{16}$ степень извлечения 2,4-Д в фазу сорбента возрастает с увеличением длины углеводородного фрагмента КПАВ в три раза. Ионный ассоциат 2,4-Д с C_{16} КПАВ, содержащий аммонийный азот, извлекается в два раза эффективнее, чем пиридиниевый. Снижение аналитического выхода 2,4-Д с 92 до $60 - 70\%$ в присутствии 10^3 -кратных избытков ионов-макрокомпонентов раствора может объясняться смещением равновесия образования ИА.

Резюме. Запропоновано новий адсорбент на основі кремнезему з ковалентно іммобілізованими групами тритону X-100 для вилучення і аналітичного концентрування 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-Д) з водних об'єктів. Вилучення 2,4-Д у фазу адсорбенту відбувається у вигляді його іонного асоціату з катіонною поверхнево активною речовиною. Показано, що застосування цетилтетраметиламоній броміду

дозволяє досягнути 94%-ного ступеня вилучення пестициду. При елююванні ацетонітрилом досягається 50-кратне абсолютне концентрування 2,4-Д, що дозволяє визначати його методом високоефективної рідинної хроматографії (з ультрафіолетовим детектуванням) з межею визначення 0,07 мг/дм³ і діапазоном лінійності від 0,09 до 0,20 мг/дм³.

V.A. Raks, V.A. Turchin, V.N. Zaitseva

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF PESTICIDE 2,4-D IN WATER

Summary

Silica-based adsorbent was proposed for recovery and analytical pre-concentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous media. It was shown that the recovery of 2,4-D into a sorbent phase is occurred in the form of its ionic associate with cationic surfactants. Good recovery (up to 94%) of 2,4-D is reached in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. It was shown that herbicide is easily eluted with acetonitrile with absolute enrichment factor 50. Detection limit of 2,4-D under high performance liquid chromatography-ultraviolet detection is up to 0,07 mg/L. Linear concentration range is observed from 0,09 to 0,20 mg/L.

Список использованной литературы

- [1] *Mazzullo M., Mesirca R., Paolini M. et al.* // J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. – 1997. – **16**. – P. 231 – 237.
- [2] *Farran A., Serra C., Sepaniak M.J.* // J. Chromatogr., A. – 1999. – **835**. – P. 209 – 215.
- [3] *Rosales-Cornado N., Leon-Gonzalez M.E., Perez-Arribas L.V., Polo-Diez L.M.* // Anal. Chim. Acta. – 2002. – **470**. – P. 147 – 154.
- [4] *Baim M.A., Hill H.H.* // J. Chromatogr., A. – 1983. – **179**. – P. 631 – 642.
- [5] *Vaughan C.W.* // Anal. Chim. Acta. – 1981. – **341**. – P. 307 – 310.
- [6] *Wintersteiger R., Goger B., Krautgartner H.* // J. Chromatogr., A. – 1999. – **846**. – P. 349 – 357.
- [7] *Гербициды* / Под ред. В.А. Захаренко. – М.: Агропромиздат, 1990. – 240 с.

- [8] *Методы* определения микроколичеств пестицидов / Под ред. М.А. Кли-сенко. – М.: Медицина, 1984. – 256 с.
- [9] *Ochiai N., Sasamoto K.* Screening of pesticide residues in water by sequential stir bar sorptive extraction-thermal desorption with GC/MS. GERSTELK.K. 2-13-18 Nakane Meguro-ku, Tokyo, 152-0031 Japan.
- [10] *Халаф В.А., Турчин В.О., Гринько А.П. и др.* //Журн. анал. химии. – 2009. – **64**, №2. – С. 38 – 42.
- [11] *Халаф В.А., Турчин В.О., Зайцев В.Н.* //Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – **4**, №1. –С. 67 – 72.
- [12] *Халаф В.А., Зайцева Г.Н., Алексеев С.А. и др.* // Укр.хим.журн. – 2005. – **71**, №9. – С. 59 – 64.
- [13] *Методические* указания по определению 2,4-Д в воде методом ВЭЖХ. – Утв. Мин-вом здравоохранения Украины от 29.07.91, № 6127-91.
- [14] *Lopez O., Cocera M., Pons R. et al.* // Langmuir. – 1999. – **15**, N13. – P. 4678 – 4681.

Поступила в редакцию 27.06.2013 г.