

Endrin

Endrin se používal na hubení polních myší, v malé míře se jim mořilo osivo. Od roku 1984 je v naší republice zakázán, neboť poškozuje imunitní a reprodukční systém.

Standardizované metody stanovení

ISO 14507:2005 Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants

Mezinárodní norma specifikuje 3 metody předúpravy vzorků půd v laboratoři před vlastním stanovením organických polutantů. Jsou zde uvedeny postupy s ohledem na chemický charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky – matrice obsahuje částice větší než 2 mm pa, má heterogenní distribuci kontaminantu v matrici, stanovení stabilních organických látek, velikost půdních částic je < 2 mm a polutanty jsou homogenně rozšířeny v matrici. Organické látky, které jsou stabilní mohou být připraveny pro analýzu podle ISO 11464.

ISO 10382:2002 Soil quality – Determination of organochloride pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas chromatographic method with elektron capture detection

Metoda popisuje kvantitativní stanovení sedmi polychlorovaných bifenyliů a sedmnácti organochlorovaných pesticidů v půdách. Je použitelná pro všechny typy půd. Vzorek je extrahován směsí aceton/petrolether, extrakt je přečištěn sloupcovou chromatografií (Al₂O₃) a stanoven metodou GC/ECD nebo GC/MS. V případě použití ECD je vhodné použít jinou GC (dvourozměrnou) metodu pro confirmaci.

U.S. EPA 8080 Stanovení aldrinu, chlordanu, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrinu, endosíranu (endosíranu I,II), endrinu pomocí GC/ECD

Tato metoda je užívána pro stanovení koncentrace různých organochlorovaných pesticidů a polychlorovaných bifenyliů v extraktech půd, sedimentů, vod a podzemních vod. Metodika umožňuje stanovit 26 pesticidů a Arochlorové směsi (PCB). Extrakce vzorků se provádí n-hexanem, po extrakci se injektuje 2 – 5 µl vzorku do GC a analyt se separuje a detekuje pomocí ECD nebo elektrolytickým kondukčním detektorem (HECD). Interference způsobují látky, které jsou extrahovány společně s pesticidy a PCB, jedná se především o estery ftalátů. Interference ftalátů a jejich směsí jsou eliminovány pomocí HECD detektorů. Stanovení se provádí na plynovém chromatografu s detektorem ECD nebo HECD, kolony musí být následujícího typu: kolona I. – Supelcoport (100/200 mesh) pokryté 1,5 % SP 2250 a 1,95 % SP-2401, rozměr kolony 1,85 m x 4 mm, provedení sklo. Kolony II – Supelcoport (100/120 mesh) pokryté 3 % OV-1, rozměr 1,8 m x 4 mm, provedení sklo. Mez detekce 0,004 µg/l, koncentrační rozsah 0,5 – 30 µg/l. Citlivost metody závisí na koncentraci interferujících substancí, na typu použitého detektoru. Vzorky půd se uchovávají před analýzou v širokohrdlých skleněných lahvích s víčkem nebo v teflonových nádobkách. Láhev na uchování vzorků je nutné před použitím promýt destilovanou vodou a methanolem. Láhve se vzorky se uchovávají při teplotě do 4 °C. 30 g půdního vzorku se smíchá se 100 ml směsí methylenchloridu a acetonu (1:1) a směs se extrahuje v ultrazvukové lázni. Poté se kapalná část dekantuje a filtruje. Extrakt se vyčistí průchodem kolonou s anhydričným síranem sodným a koncentruje se v K-D koncentrátoru. Odparek se rozpustí v 50 ml n-hexanu a směs se koncentruje na 1 ml, poté se rozředí na 10 ml a uchovává se při 4 °C do doby analýzy na GC.

U.S. EPA 8081B Organochlorine pesticide by GC

Metoda 8081 může být užita pro stanovení pesticidů v extraktech vzorků pevných a kapalných pomocí GC s ECD (detektor elektronového záchytu) nebo ELCD (elektrolytický konduktivní detektor). Technika umožňuje stanovit aldrin, chlordan, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrin, endosíran (I a

II), endrin. Dále mohou být stanoveny i alachlor, mirex, nitrofen a další pesticidy. 20 – 30 g vzorku je extrahováno směsí hexan:aceton (1:1) nebo methylenchlorid:aceton (1:1) pomocí některé z těchto metod: 3540 (Soxhletova extrakce), 3541 (automatizovaná Soxhletova extrakce), 3545 (tlaková kapalná extrakce), 3546 (mikrovlnná extrakce), 3550 (ultrazvuková extrakce), 3562 (superkritická fluidní extrakce). Po extrakci je vzorek čištěn od interferujících látek např. oxid hlinitý (metoda 3610), Florisil (metoda 3620), silikagel (3630), gelová permeační chromatografie (metoda 3640) a pro odstranění síry se používá metoda 3660. Po vyčištění je extrakt analyzován injektáží alikvotu do plynového chromatografu a analyzován buď GC/ECD nebo GC/ELCD. Kvantifikace se provede na základě kalibrační křivky se standardními roztoky.

Interference mohou způsobit kontaminovaná rozpouštědla, chemikálie, činidla, vzorky, přístrojové vybavení (kolony, nosný plyn, povrch detektoru apod.). Interference esterů ftalátů mohou vzniknout během přípravy vzorků (nepoužívat plastové obaly, nádobí apod.). Síra způsobuje na chromatogramu široké píky, proto musí být ze vzorku (hlavně sedimentů) odstraňována. Dále interferují pryskyřice, vosky a lipidy, které jsou odstraňovány gelovou permeační chromatografií (metoda 3640). Pokud jsou ve vzorku přítomné i jiné halogenované substance, mohou také interferovat. Pro jejich odstranění se používají následující metody 3630 (silikagel) – odstranění chlorofenolů, 3620 (Florisil) nebo 3610 (oxid hlinitý). PCB jsou odstraňovány metodou 3620 a 3630.

U.S. EPA 8270 Stanovení aldrinu, chlordanu, chlorfenvinfosu, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrinu, endosíranu (endosíranu I, II), endrinu

Tato technika je vhodná pro stanovení koncentrace 259 polotěkavých organických látek v extraktech půd, odpadů a podzemních vod. Metodika je aplikovatelná i na vody povrchové. 30 g pevného vzorku se extrahuje v ultrazvukové vodní lázni, poté se vzorek koncentruje na 1 ml, pro analýzu GC/MS se používá 10 µl vzorku. Separace a determinace jednotlivých polutantů se provádí na GC/MS. Kolony GC mají následující rozměry: 30 m x 0,25 mm (nebo 0,32 mm), tloušťka 1 µm, s vrstvou silikagelu. Vzorky půd jsou uchovány stejně jako v případě metody U.S. EPA č. 8080. Extrakt z půdních vzorků se připravuje z navážky 30 g, smícháním se směsí methylenchlorid:aceton (1:1) v ultrazvukové lázni, čas 3 min. Poté se extrakt dekantuje nebo filtruje. Extrakce se opakuje 2 – 3 x. Nakonec se extrakty spojí, vyčistí se kolonou, která obsahuje síran sodný a koncentrují se na objem 1 ml v K-D koncentrátoru. Roztok methylenchloridu s obsahem 50 ng/l dekafluorotrifenylfosfinu (DFTFP) je využíván pro ladění systému GC/MS každých 12 hod. Rozsah stanovení 660 – 3 330 µg/kg sušiny.

U.S. EPA 1699 Stanovení atrazinu, chlorpyrifosu, dieldrinu, aldrinu, endrinu, endosíranu, 4,4'-DDT, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT a jiných pesticidů

Tato metoda zahrnuje extrakci vzorku, extrakty jsou koncentrovány odpařením na rotační vakuové odparce nebo pomocí odpařovače Kuderna-Danish. Extrakty jsou poté ve vhodném rozpouštědle injektovány do HRGC/HRMS (objem 20 µl). Extrakty je nutné čistit na aminopropylenových a mikrosilikagelových kolonách, popř. gelovou permeační chromatografií. Pokud jsou v extraktu stanovovány organochlorované pesticidy, je vhodné pro další čištění použít silikagel Florisil nebo oxid hlinitý. Bezprostředně před injektáží nabarvený interní standard je přidáván ke každému extraktu. Analyt je separován GC a detekován vysoce-rezoluční hmotnostní spektrometrií – monitoruje se m/z pro každou stanovovanou komponentu. Jednotlivé pesticidy jsou identifikovány srovnáním GC retenčního času a iontové abundance s korespondenčním retenčním časem autentického standardu a teoretickým nebo požadovaným poměrem m/z . Zdrojem interferencí mohou být z hlediska jejich možné kontaminace činidla, sklo, chemikálie. Mohou se projevovat interference látek, které jsou společně extrahovány s pesticidy: PCB, chlorované a bromované dibenzodioxiny a dibenzofurany, methoxybifenyly, bromované bifenylestery apod. Tyto látky musí být eliminovány čistícími procedurami. Detekční limity jsou závislé na úrovni interferencí spíše než na instrumentálních limitacích (stanovovány jsou metodou 40 CRF 136, appendix B).

NOAA 130.10 Stanovení 2,4'-DDT, endrinu, p,p'-DDT, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, dieldrinu, 4,4'-DDD, aldrinu pomocí GC/ECD

Metoda umožňuje determinaci PCB a výše uvedených a i dalších nezmíněných pesticidů ve vzorcích půd a sedimentů. Chlorované uhlovodíky jsou kvantitativně stanoveny GC/ECD. ECD je velmi citlivý

detektor, který umožňuje detekci chlorovaných uhlovodíků ve stopových koncentracích (ppb). Interferující látky jsou odstraňovány pomocí mědi. Aplikovatelný koncentrační rozsah je 5 – 200 ng/g. V metodice může interferovat kontaminované sklo, rozpouštědla, činidla a přístrojové vybavení. Vzorky pro analýzu se uchovávají při teplotě –20 °C, extrakty při 4 °C ve tmě.

Nestandardizované metody stanovení

Fatoki O.S., Awofolu R.O. (2003): Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, Journal of Chromatography A, 983, 225-236.

Vzorky půd a sedimentů mohou být extrahovány buď pomocí Soxhletovy extrakce nebo mikrovlnné extrakce. Jako rozpouštědlo se nejčastěji užívá petrolether, hexan nebo dichlormethan. Extrakce vzorků u obou procedur probíhá obdobně jako u jiných metod. Získané extrakty jsou analyzovány na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu, na kapilárních kolonách naplněných SiO₂ (30 m x 0,53, tloušťka filmu 0,2 μm). Injektáž vzorku (1 μl) se provádí manuálně, teploty injektoru a detektoru jsou 250 °C a 350 °C. Teplota je udržována na 120 °C, a poté je zvyšována s rychlostí 20 °C/min. na 150 °C, a pak až na 250 °C, s rychlostí 5 °C/min. Jako nosný plyn se používá hélium, jako maskující dusík. Rychlost toku nosného plynu je 2 ml/min. a maskujícího 28 ml/min.

Helaleh M.I.H., Al-Oair A., Ahmed N., Veval B. (2005): Quantitative determination of organochlorine pesticides in sewage sludges using soxtec, soxhlet and pressurized liquid extraction and ion trap mass-mass spectrometric detection, Analytical Bional. Chem., 382, 1127-1134.

Vzorky jsou uchovávány ve skleněných lahvích, promytých acetonem a hexanem, zamražené. Před analýzou jsou vzorky sušeny při 40 °C, rozemlety a prosety. Vzorky jsou extrahovány buď Soxhletovou extrakcí, Soxtecovou nebo PLE (tlaková kapalinná extrakce). V případě Soxhletovy extrakce – 2,5 g homogenizovaného vzorku se smíchá se 150 ml směsí dichlormethan:hexan (1:1, v/v) a směs se extrahuje 18 hod. Poté se extrakt odpaří při 40 °C na objem 1 ml. V případě Soxtecovy extrakce – se 2,5 g vzorku extrahuje s 50 ml směsí dichlormethan:hexan (1:1, v/v), před koncem extrakce se přidá kousek mědi (0,5 cm). Měď se přidává ke vzorku pro odstranění síry a lipidů. Měď se aktivuje 30 % HCl po dobu 30 s, pak se promyje acetonem a n-hexanem. Celkově extrakce trvá 3 hod. (2 hod. – extrakce, 1 hod. – promývání). Teplota je nastavena na 155 °C. PLE se vykonává v akcelerovaném extraktoru Dionex ASE ve 33 ml nerezových nádobkách. 2,5 g půdy se smíchá se 3 g hydromatrice (vysušený agent) a extrahuje se 60 ml směsí dichlormethan:aceton (1:1) po dobu 20 min. ASE podmínky jsou následující: teplota 100 °C, čas zahřívání 5 min., statický čas 3 min., plyn – čistý dusík, počet cyklů – 3 a celkový objem extraktu 60 ml.

Analýza extraktů se provádí na GC chromatografu v kombinaci s hmotnostním spektrometrem s iontovou pastí. Separace vzorku probíhá na DB-5MS kolonách se silikagelem (30 m x 0,32 mm s tloušťkou filmu 0,1 μm). Vzorky jsou dávkovány automatickým dávkovacím zařízením. Jako nosný plyn se používá hélium s rychlostí toku 1 ml/min. Teplotní program pro kolony je následující – 70 °C po dobu 3,5 min, rychlost zvyšování 25 °C/min až na 180 °C, doba zdržení 10 min, a pak zvýšení při rychlosti 10 °C/min na 300 °C. Vzorek se injektuje v množství 1 μl. Operační podmínky iontové pasti jsou podrobně uvedeny v textu Helaleh et al., 2005. Optimální excitační napětí pro CID krok byly stanoveny experimentálně. Parametry pro MS jsou optimalizovány takto: aktuální napětí 80 μA, elektronové násob.napětí 1 550 V, axiální modulace 40 V, teplota pasti 250 °C, teplota transferu 280 °C. Nejrychlejší extrakce je dosažena při použití PLE (20 min.), tato extrakce spotřebovává nejmíň rozpouštědel.

Rodil R., Popp P. (2006): Development of pressurized subcritical water extraction combined with stir bar sorptive extraction for the analysis of organochlorine pesticides and chlorobenzenes in soil., Journal of Chromatography A, 1124, 82-90.

Tato metodika stanovuje výše zmíněné organochlorové pesticidy pomocí GC/MS. Pro úpravu vzorku půdy využívá PSWE (voda-acetonitril, 75:25), která je následována SBSE a GC/MS stanovením. Procedura nabízí rychlou a jednoduchou metodu pro stanovení organochlorových pesticidů. Extrakce není časově náročná. Optimalizované podmínky extrakce: 10 g půdy je extrahováno směsí voda – acetonitril (75:25, v/v) po dobu 180 min. při míchací rychlosti 1 000 rpm, po extrakci se zařízení propojí s termodesorpční tubou GC-MS. Termodesorpce probíhá za následujících podmínek: desorpční teplota 250 °C, rychlost toku hélia 150 ml/min., desorpční čas 5 min. Transferová linie mezi termodesorpčním zařízením a studeným injekčním systémem (CIS) je nastavena na 250 °C. Po desorpci CIS podmínky jsou následující: teplota – 20 °C, následuje ohřátí na 250 °C (čas 2 min.) při rychlosti 10 °C/s. Kapilární kolony (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm tloušťka) byly užity pro následující program: 50 °C, 2 min. isotermálně, 15 °C/min do 160 °C, 2 min. isotermálně, pak 5 °C/min do 280 °C a udržování 4 min. Nosným plynem je hélium s rychlostí toku 1 ml/min. Kvantifikace vzorku byla provedena interní kalibrací. Procedura poskytuje limit detekce 0,002 – 4,7 ng/g pro všechny sledované komponenty.

Richter P., Sepúlveda B., Oliva R., Calderón K., Seguel R. (2003): Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 994, 169-177.

Vzorek půdy je před extrakcí usušen na vzduchu, prosítován na velikost zrn 2 mm a homogenizován. Uchováván je v tmavých lahvích, nejlépe při 4 °C. 300 mg půdního vzorku se umístí do extrakční komůrky umístěné uvnitř hliníkové komory – pece, která je spojena s tepelným zařízením umístěným na horní části komory (je elektronicky kontrolována termočlánkem, dokud není dosažena teplota 270 °C). Poté je voda pumpována systémem k extrahování analytu z půdy při rychlosti toku 2 ml/min po dobu 25 nebo 90 min. Po superkritické extrakci jsou pesticidy ve vodné fázi transferovány pro uskutečnění extrakce kapalina-kapalina s 5 ml dichlorethanu před analýzou GC/MS. Obsahy jednotlivých pesticidů jsou vyhodnoceny na základě interní kalibrace za použití standardů.

Shegunova P., Klánová J., Holoubek I. (2007): Residues of organochlorinated pesticides in soil from the Czech Republic, Environmental Pollution 146, 257-261.

5 g půdy se extrahuje dichlormethanem v automatickém extraktoru Büchi Systém B-811. Po extrakci se extrakt vyčistí, v případě, že půda obsahuje velké množství pryskyřic, používá se gelová permeační chromatografická kolona (Bio-Beads SX-3, 50 x 0,8 cm, zrnitost gelu 200 – 400 mesh). 1 ml extraktu se injektuje a eluuje se chloroformem, objem se poté redukuje za mírného proudu dusíku při pokojové teplotě. Frakcionace se provede na chromatografické koloně naplněné Florisilem (5 g aktivovaný při 130 °C, 4 hod. s přidavkem 10 % vody), kolona se nejdříve promyje 50 ml n-hexanu. Vzorek se eluuje do dvou frací – 20 ml 20% roztoku n-hexan:dichlormethan (chlornan, aldrin, isodrin, heptachlor) a 50 ml dichlorethanu (zbývající organochlorované pesticidy). Objem vzorků se redukuje na 5 ml rotační vakuovou odparkou, a pak mírným proudem dusíku na konečný objem 0,2 ml. Organochlorované pesticidy se analyzují na GC/MS, který je spojen s iontovou pastí hmotnostního spektrometru za pomoci EI/MS-MS módu. Chromatografická separace se provádí na DB-5MS kolonách (náplň silikagel, parametry kolony 60 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 µm), jako nosný plyn se používá hélium (rychlost toku 30 cm/s). Teplotní program kolony: Počáteční teplota 80 °C po dobu 1 min., rychlostní krok 20 °C/min až do dosažení 200 °C, poté rychlostní krok je 1,5 °C/min. do 260 °C, rychlostní krok 15 °C/min do dosažení 300 °C. Injektuje se množství 1 µl vzorku, injektor a iontový zdroj se udržují při teplotách 250 °C, 275 °C a 200 °C.