Идентификация и определение хлорорганических пестицидов в природной воде бассейна р. Днепр методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии

М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, 03680, Киев-142, бул. Вернадского, 42, Украина, e-mail: **m_milyukin@mail.ru**

Поступила: 11 мая 2011 г./ Принята в печать: 12 ноября 2011 г.

По разработанной методологии исследования микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений в водных системах методом твердофазной экстракции с применением пористых полимерных сорбентов получены их основные концентраты природной воды бассейна р. Днепр, затем проведено жесткое метилирование соединений, обладающих кислотными свойствами, и последовательное фракционирование метанольных реэкстрактов основных концентратов неполярными и слабополярными растворителями – гексаном, циклогексаном и бензолом с целью определения хлорорганических пестицидов в этих фракциях. В концентратах фракций, полученных из основного концентрата природной воды в районе г.г. Днепропетровска, Запорожья, Никополя, со степенью концентрирования $3{,}0\cdot10^5$–$4{,}0\cdot10^5$ методом хромато-масс-спектрометрии при масс-селективном детектировании в режиме SIM идентифицированы хлорорганические пестициды (α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ, 4,4´-ДДЭ, 4,4´-ДДД, 2,4´-ДДД, 4,4´-ДДТ) и определены их концентрации на уровне MDL_R, соответственно равном 0,03, 0,02, 0,03, 0,03, 0,02, 0,03, 0,04, 0,02 нг/дм^3, при этом MDL_T соответственно составляет 0,0001, 0,0002, 0,0002, 0,0003, 0,0001, 0,0001, 0,0001, 0,0006 нг/дм^3. Суммарные концентрации хлорорганических пестицидов на этом участке р. Днепр соответственно составляют 27,6, 14,2 и 12,1 нг/дм^3.

M.V. MILYUKIN, I.V. GOGOMAN. *IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN NATURAL WATER OF DNIEPER RIVER BASIN BY GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS-SPECTROMETRY - Solid-phase extraction general concentrates of microtraces of semivolatile and nonvolatile organic compounds from natural water of Dnieper river basin were carried out by using methodology of investigation these compounds in water systems. Then hard methylation of acid compounds was done. After methylation simultaniusly fractionation of nonpolar and weekpolar solvents such as hexane, cyclohexane and benzene was fulfield. In concentrates of fractions from general concentrates of natural water in cities Dnepropetrovsk, Zaporozhie, Nikopol region with enrichment factor of $3{,}0\cdot10^5$–$4{,}0\cdot10^5$ organochlorine pesticides (α-, β-, γ-, δ-HCH, 4,4´-DDE, 2,4´-DDD, 4,4´-DDD, 4,4´-DDT) have been identified and their concentration has been determined by GC/MS at MDL_R level as low as 0,03, 0,02, 0,03, 0,03, 0,02, 0,03, 0,04, 0,02 ng/L respectively and in this case MDL_T equals 0,0001, 0,0002, 0,0002, 0,0003, 0,0001, 0,0001, 0,0001, 0,0006 ng/L respectively. Total concentrations OCPs at this line of Dnieper river consist 27,6, 14,2 u 12,1 ng/L.*

Ключевые слова: хлорорганические пестициды, природная вода, твердофазная экстракция, определение, хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС).
Keywords: organochlorine pesticides, natural water, solid-phase extraction, determination, chromato-mass-spectrometry (GC/MS).

ВВЕДЕНИЕ

Эколого-аналитическому мониторингу супертоксикантов – хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ), дибензо-п-диоксинов (ПХДД), дибензофуранов (ПХДФ) и других персистентных органических соединений в объектах окружающей природной среды во всем мире уделяется первостепенное значение. Обобщены и проанализированы фоновые уровни концентраций хлорорганических соединений в воздухе, осадках, поверхностных водах, донных отложениях, почве, биоте [1, 2], полученные при использовании унифицированной методики жидкостной [1–3] или твердофазной [4] экстракции и метода газовой хроматографии при электронно-захватном детектировании (ГХ/ЭЗД) [1–4]. В течение последнего десятилетия наиболее перспективным методом анализа проб природных объектов на содержание в них микроколичеств ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ и других персистентных хлорорганических соединений является метод хромато-масс-

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

спектрометрии в варианте сочетания газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС) при масс-селективном детектировании. Учитывая особую опасность этих соединений и сложность состава их смесей в природных объектах, исследователи продолжают развивать новые методологии подготовки проб к анализу различными хроматографическими и хромато-масс-спектрометрическими методами [5–8].

ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ являются стойкими органическими загрязняющими веществами (СОЗ) антропогенного происхождения. Их отличительные свойства – высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов – обусловливают большой интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. Большую угрозу указанные соединения представляют для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека СОЗ попадают, в основном, с питьевой водой и продуктами питания.

Эти соединения обладают общетоксическим и канцерогенным действиями. Они вследствие липофильности способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов, концентрироваться по трофической цепи и, в конечном итоге, накапливаться в организме человека и вызывать различные тяжелые заболевания. Ситуация значительно усугубляется возможными синергическими эффектами за счет совместного воздействия СОЗ и тяжелых металлов, радионуклидов и других токсических химических веществ.

Систематические данные относительно идентификации СОЗ и об уровнях их содержания в воде весьма ограничены. Данных, полученных высокоэффективными и высокоинформативными физико-химическими методами анализа, например методом ГХ/МС, в Украине практически нет.

Определение СОЗ в водных системах занимает важное место в аналитической химии объектов окружающей среды. Требования к нормам и, соответственно, к анализам во многих ведущих странах мира пересмотрены в сторону ужесточения – понижения пределов обнаружения. Возросшие требования привели к использованию для этих целей новых методических подходов и методологий и нового высокочувствительного, селективного и надежного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования.

Считаем, что проблемы аналитической химии объектов окружающей среды, в частности, водных систем (вода, донные отложения, биота) – выделение, концентрирование, идентификация и определение этих соединений в концентрациях на уровне нг/дм^3 и ниже – в тесной связи с экологической безопасностью и жизнедеятельностью живых организмов – областью охраны природы – являются актуальными.

В Украине имеется некоторый опыт в определении СОЗ в объектах водных систем [8–24]. Введен ДСТУ ISO 6468–2002 (ISO 6468:1996, IDT) для определения ХОП, ПХБ и хлорбензолов в воде методом ГХ/ЭЗД после жидкостной экстракции [25]. В НАН Украины за последние 20 лет разработана методология исследования и проведен систематический мониторинг ХОП и ПХБ в природных и питьевых водах бассейна Днепра [12–19]. Для более полной оценки угрозы для человека и данной водной экосистемы, которую представляют ХОП и ПХБ, выполено исследование мышечной ткани рыбы и получены достоверные результаты о содержании этих соединений [20–23].

Цель работы – идентификация и определение концентраций ХОП в природной воде бассейна Днепра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны природные воды бассейна р. Днепр в районе г.г. Днепропетровска, Запорожья и Никополя. Отбор проб произведен в определенных точках мониторинга, расположенных вблизи водозаборов питьевого водоснабжения, согласно требований нормативной документации [26, 27].

Методика подготовки основных концентратов микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод, их гексанового, циклогексанового и бензольного экстрактов и их очистка.

Для подготовки основных концентратов микропримесей органических соединений природных вод использовали разработанные и усовершенствованные методики (твердофазная экстракция ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений с применением пористых полимерных сорбентов (ППС) из кислой среды, элюирование сложных смесей сорбированных веществ, их концентрирование, метилирование соединений кислого характера, фракционирование органических соединений растворителями различной полярности), которые подробно описаны в [28–30].

Получены основные концентраты микропримесей загрязняющих веществ природных вод и концентраты их фракций.

Растворители из объединенных ацетоновых, гексановых (или фреоновых) и метанольных элюатов с поверхности сорбентов и элюатов с бумажного фильтра удаляли на роторном испарителе. Реэкстракцию органических соединений, оставшихся после упаривания растворителей в виде безводного органического масла (сухого остатка), проводили метанолом. Метанольный реэкстракт (в дальнейшем, основной кон-

центрат) использовали для последовательного фракционирования жидкостной экстракцией растворителями – гексаном, циклогексаном и бензолом.

Для расслаивания растворителей метанола и бензола вводили 1 $см^3$ очищенной от микропримесей органических соединений деионированной воды.

С целью выделения ХОП основной концентрат после метилирования диазометаном последовательно фракционировали гексаном, циклогексаном и бензолом. При этом проводили трехкратную экстракцию гексаном (по 30 $см^3$), однократные – циклогексаном (30 $см^3$) и бензолом (30 $см^3$). Циклогексановую и бензольные фракции упаривали на роторном испарителе и к сухому остатку добавляли по 30 $см^3$ гексана.

Гексановые экстракты и реэкстракты обрабатывали концентрированной серной кислотой и/или олеумом.

После обработки гексановых экстрактов и реэкстрактов концентрированной серной кислотой и/или олеумом и отделения гексанового слоя от органическо-кислотной массы и упаривания растворителя досуха (до органического масла) проводили его реэкстракцию 50 мкл циклогексана. При этом степень концентрирования очищенного концентрата составляла $3{,}0 \cdot 10^5$–$4{,}0 \cdot 10^5$ в зависимости от объема исходной воды, взятой для анализа (15–20 $дм^3$).

Последние концентраты использовали для идентификации и определения ХОП ГХ/МС по полному ионному току (TIC) в режимах SCAN и SIM (режим селективного мониторинга ионов).

Методика исследования ХОП природных вод методом ГХ/МС по TIC в режимах SCAN и SIM.

Очищенные гексановые концентраты ХОП, полученные из основных концентратов, исследованы методом ГХ/МС на газовом хроматографе HP5890 Series II с масс-селективным детектором HP5970B и газовом хроматографе HP5890 Series II с масс-селективным детектором HP5972A с квадрупольными анализаторами масс. Концентраты этих загрязняющих веществ вод (1 мкл) вводили в испаритель хроматографа без расщепления потока шприцем Гамильтона.

Хроматографические условия: газ-носитель – гелий, входное давление – 50 кПа; программирование температуры термостата колонок – от 60 до 270 °С со скоростью 8 °С/мин, затем – изотерма в течение 15 мин при 270 °С; колонки – SE-30 (30м·0,25мм·0,25мкм) фирмы Supelco и HP-1 (12м·0,2мм·0,32мкм) фирмы Hewlett-Packard.

Масс-спектрометрические условия: электронную ионизацию осуществляли при токе 0,2 мА и энергии ионизации 70 эВ, масс-спектры регистрировали электронным умножителем при напряжении -2,2 – -2,4 кВ и давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Торр в области источника ионов в диапазоне масс 35–650 а.е.м. и частоте сканирования 0,6–0,7 Гц.

Для градуировки приборов использовали градуировочные смеси ХОП, приготовленные разбавлением стандартной смеси № 48858 EPA Pesticide Mix с исходной концентрацией соединений: α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ – 10, 4,4´-ДДЭ – 20, 4,4´-ДДД и 4,4´-ДДТ – 60 мкг/$см^3$ при соотношениях 1:1000, 1:500, 1:250, 1:100, 1:50, 1:10, что соответствовало концентрации соединений: α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ – 0,01, 0,02, 0,04, 0,10, 0,20, 1,0, 4,4´-ДДЭ – 0,02, 0,04, 0,08, 0,2, 0,4, 2,0, 4,4´-ДДД и 4,4´-ДДТ – 0,06, 0,12, 0,24, 0,6, 1,2, 6,0 мкг/$см^3$. Регистрацию хроматограмм проводили по TIC в режимах SCAN и SIM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкостно-экстракционное выделение (фракционирование) неполярных и слабополярных органических соединений из основных концентратов после проведения метилирования соединений, обладающих кислотными свойствами, выполняли растворителями гексаном, циклогексаном, бензолом, которые характеризуются одинаковыми дипольными моментами ($\mu_г$=0,08; $\mu_ц$=0; $\mu_б$=0 [31]), но различными возрастающими диэлектрическими постоянными ($\varepsilon_г$=$1{,}890_{20}$; $\varepsilon_ц$=$2{,}023_{20}$; $\varepsilon_б$=$2{,}284_{20}$ [31]).

Методом ГХ/МС по TIC в режиме SCAN получены хроматограммы градуировочных смесей ХОП при указанных соотношениях и концентрациях. С высокой вероятностью (97–99 %) проведена идентификация разделенных пиков сложной смеси соединений сравнением масс-спектров соединений этой смеси с масс-спектрами библиотеки Wiley. Из масс-спектров ХОП выбраны интенсивные характеристические ионы для каждого пестицида, которые представлены в табл. 1.

При исследовании смесей пестицидов, выделенных из реальных объектов исследования, сталкивались с различным мешающим влиянием фоновых соединений, оставшихся после очистки концентратов. По этой и другим причинам (взаимное влияние некоторых пестицидов при масс-селективном детектировании по определенным совпадающим ионам) регистрацию хроматограмм по TIC в режиме SIM проводили по тем характеристическим ионам, которые отсутствовали как фоновые.

Выбор характеристических ионов, по которым проведено детектирование, подробно представлен далее.

В режиме SIM на приборе GC HP5890/MSD HP5970B выполнен анализ природных и питьевых вод на содержание 16 ХОП при следующих характеристических ионах, которые размещены в определенных временных окнах в виде 10 групп (способ 1): первая – α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ, m/z 109, 181, 219; вторая – гептахлор, m/z 100, 135,

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

272; третья – альдрин, m/z 101, 263; четвертая – гептахлорэпоксид, m/z 237, 263, 353; пятая – эндосульфаны I и II, m/z 170, 195, 243; шестая – дильдрин, m/z 108, 246, 263, 318; седьмая – эндрин, m/z 170, 195, 263, 281; восьмая – эндрин альдегид, m/z 165, 235, 250, 346; девятая – эндосульфан сульфат, m/z 272, 387; десятая – 4,4´-ДДЭ, m/z 246, 248 и 4,4´-ДДД, 4,4´-ДДТ, m/z 165, 235, 237.

Таблица 1. Характеристические ионы с m/z ХОП для их определения по TIC в режиме SIM

Группа ионов	Пестицид	Характеристические ионы с m/z		
		Группа I	Группа II	Группа III
1	α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ	109, 181, 219	109, 181, 183	109, 181, 183
2	Гептахлор	100, 135, 272	100, 135, 272	100, 272, 274
3	Альдрин	101, 263	101, 263	66, 220, 263
4	Гептахлорэпоксид	237, 263, 353	237, 263, 353	351, 353, 355
5	Эндосульфаны I и II	170, 195, 243	170, 195, 243	195, 241
6	Дильдрин	108, 246, 263, 318	108, 246, 263, 318	79, 263, 279
7	Эндрин	170, 195, 263, 281	170, 195, 263, 281	81, 82, 263
8	Эндринальдегид	165, 235, 250, 346	165, 235, 250, 346	67, 250, 345
9	Эндосульфан сульфат	272, 387	272, 387	272, 387, 422
10	4,4´-ДДЭ, 4,4´-ДДД, 4,4´-ДДТ	246, 248, 165, 235, 237	176, 246, 248, 165, 235, 237	176, 246, 248, 165, 235, 237

Поскольку пики дильдрина и 4,4´-ДДЭ на хроматограмме выходят практически вместе, то в шестую группу (группу дильдрина) включены ионы с m/z 108, 263, 246 и 318. Ионы с m/z 246 и 318 относятся к 4,4´-ДДЭ. Они включены в эту группу для того, чтобы оценивать чистоту дильдрина по ионам с m/z 108, 263. Поскольку хроматографические пики эндрина и эндосульфана II практически совпадают, то в седьмую группу (группу эндрина) включены ионы с m/z 170 и 195, принадлежащие масс-спектрам эндосульфанов I и II, чтобы оценивать чистоту эндрина по ионам с m/z 263 и 281. Поскольку пик эндринальдегида на хроматограмме выходит на хвосте пика 4,4´-ДДД, то в восьмую группу (группу эндринальдегида) включены ионы с m/z 165 и 235, принадлежащие масс-спектру 4,4´-ДДД, и собственно ионы эндринальдегида с m/z 250 и 346.

Ион с m/z 346 введен как промежуточный (средний) ион между ионами с m/z 345 и 347.

Первоначально для 16 ХОП 23 характеристических иона (суммарно 33 из-за 10 повторяющихся ионов) размещено в 10 группах (табл. 1, колонка I). Повторяющиеся ионы: m/z 170 и 195 входят в группы 5 и 7; m/z 235 входит в группы 8 и 10; m/z 237 входит в группы 4 и 10; m/z 246 входит в группу 6 и 10; m/z 263 входит в группы 3, 4, 6 и 7; m/z 165 входит в группу 8 и 10; m/z 272 входит в группу 2 и 9.

Затем режим SIM для этих пестицидов был изменен. Из первой группы (группы α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ) исключен ион с m/z 219 и вместо него введен ион с m/z 183 как более интенсивный по сравнению с предыдущим. Также соотношение между ионами с m/z 181 и 183 является более информативной характеристикой при библиотечном поиске хлорорганических соединений. В десятую группу (группу 4,4´-ДДЭ, 4,4´-ДДД, 4,4´-ДДТ) введен ион с m/z 176 как третий дополнительный характеристический ион для 4,4´-ДДЭ. В таком виде 24 характеристических иона (суммарно 34 из-за 10 повторяющихся некоторых ионов) представлено в табл. 1 (колонка II).

В дальнейшем режим SIM для этих пестицидов был также изменен. Из второй группы исключен ион с m/z 135, вместо него введен ион с m/z 274. Из третьей группы исключен ион с m/z 101, вместо него введено два иона с m/z 66 и 220. Из четвертой группы исключено два иона с m/z 237 и 263 и введено два иона с m/z 351 и 355. Из пятой группы исключены ионы с m/z 170 и 243, вместо них включен ион с m/z 241. Из шестой группы исключены ионы с m/z 108, 246 и 318, вместо них включены ионы с m/z 79 и 279. Из седьмой группы вместо ионов с m/z 170, 195 и 281 введено два иона с m/z 81 и 82. Из восьмой группы исключены ионы с m/z 165, 235 и 346, вместо них введены ионы с m/z 67 и 345. В девятую группу дополнительно введен ион с m/z 422. Первая и десятая группы остались без изменения.

Таким образом, 29 характеристических ионов (суммарно 32 из-за 3 повторяющихся ионов) размещено в 10 группах и представлено в табл. 1 (колонка III).

В течение всего режима хроматографирования в режиме SIM на приборе GC HP5890/MSD HP5972A 24 характеристических иона размещено в одной группе (способ 2): m/z 100, 101, 108, 109, 135, 165, 170, 176, 181, 183, 195, 235, 237, 243, 246, 248, 250, 263, 272, 281, 318, 346, 353,

387. Это соответствует режиму SIM для 16 пестицидов, реализованному на GC HP5890/MSD HP5970B, который приведен в табл. 1, колонка II, а также соответствует режиму SIM для α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ, 4,4´-ДДЭ, 4,4´-ДДД и 4,4´-ДДТ, реализованному на GC HP5890/MSD HP5970B, который приведен в табл. 1, колонка II и III.

По установленным характеристическим ионам для ХОП методом ГХ/МС по TIC в режимах SCAN и SIM по хроматограммам стандартной смеси ХОП при нескольких разбавлениях определено соотношение интенсивностей этих ионов. Для пиков ХОП получены совпадающие соотношения интенсивностей характеристических ионов в двух режимах. Поэтому времена удерживания пиков и определенное отношение интенсивностей характеристических ионов между собой $I_{m/z\ 1}$ / $I_{m/z\ 2}$ / $I_{m/z\ 3}$ служили идентификационными характеристиками этих соединений при анализе смесей, выделенных из реальных объектов исследования, в выбранных временных окнах во временах удерживания, близких к временам удерживания целевых соединений. В большинстве случаев при хорошей настройке приборов и низком фоне идентификация пестицидов выполнена по TIC в режимах SCAN и SIM при библиотечном поиске с высокой вероятностью.

Типичная хроматограмма концентрата ХОП по TIC (режим SIM), выделенного из реального объекта исследования, представлена на рис. 1.

В качестве примера в табл. 2 приведены времена удерживания (t_R), концентрация идентифицированных ХОП (С, нг/дм^3), а также аналитические параметры данного метода в этих условиях (аналитический сигнал пика – высота H или площадь S, шум N, отношение сигнал/шум S/N, нижний предел обнаружения LOD_R, нижний предел определения LOQ_R, реальный нижний предел определения или нижний предел определения метода MDL_R, теоретический нижний предел определения MDL_T) концентратов гексановой, циклогексановой и бензольной фракций из метанольного реэкстракта основного концентрата органических соединений природной воды из районов г.г. Днепропетровска, Запорожья и Никополя.

При масс-селективном детектировании по TIC (режим SIM) проведена идентификация и определение ХОП в исследуемых концентратах вод по характеристическим ионам.

Градуировочные зависимости (функции), построенные по трем выбранным характеристическим ионам в координатах “высота хроматографического пика – концентрация стандартного соединения”, линейны во всем диапазоне измерений для: α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ – 0,01 – 1,0, 4,4´-ДДЭ – 0,02 – 2,0, 4,4´-ДДД и 4,4´-ДДТ – 0,06 – 6,0 мг/дм^3 (r^2 = 0,997–0,999, r =0,9985–0,9999, число точек на прямой m=6, число измерений в каждой точке n = 3).

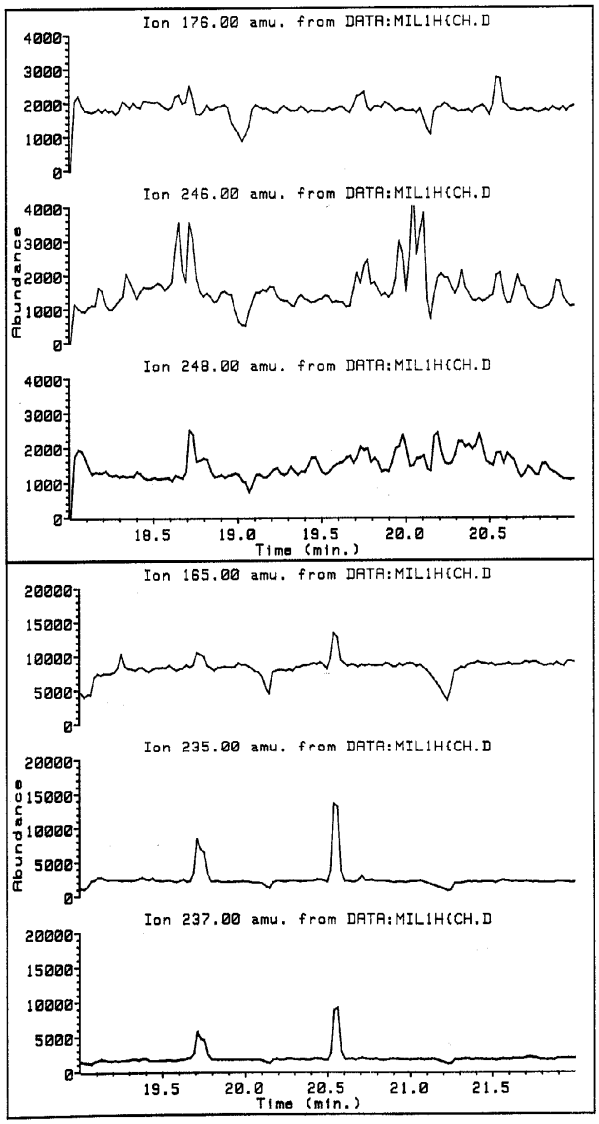

Рис. 1. Масс-хроматограмма по TIC в режиме SIM концентрата ХОП (файл Mil1H(CH.D), полученного из природной воды бассейна р. Днепр, пик – 4,4´-ДДЭ, t=18,700; пик – 2,4´ + 4,4´-ДДД, t=19,710 + t=19,751; пик – 4,4´-ДДТ, t=20,528 мин.

Концентрацию пестицидов определяли по градуировочным зависимостям (функциям), построенным по характеристическим ионам с максимальной интенсивностью ионного тока (один из трех для каждого соединения) с m/z: 181 (α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ), 246 (4,4´-ДДЭ),235 (4,4´-ДДД, 4,4´-ДДТ).

Учитывая линейность градуировочных зависимостей (функций), можно рассчитать концентрацию индивидуального пестицида в исходной воде по формуле

$$C_{xi} = H_{xi} \cdot (C_{0i} / H_{0i}) \cdot (1 / k),$$

где H_{0i}, H_{xi} – высоты пиков индивидуальных пестицидов на хроматограмме соответственно в градуировочной смеси и смеси, выделенной из реального объекта; C_{0i} – концентрация пестицида в градуировочной смеси; C_{xi} – концентрация пестицида в смеси, выделенной из реального объекта; $k = V_в / V_{конц}$ – коэффициент концен-

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

трирования, равный отношению объема пробы воды к объему соответствующего концентрата.

Изучено масс-селективное детектирование ХОП при хромато-масс-спектрометрическом определении по TIC в режиме SIM с целью устранения мешающего влияния фоновых соединений, оставшихся в основном концентрате и концентратах фракций после очистки серной кислотой и/или олеумом. Детектирование каждого пестицида проводили по трем характеристическим ионам (табл. 1). Идентификацию пестицидов проводили по масс-спектру в режиме SIM. В качестве дополнительной информации использовали соотношение между тремя характеристическими ионами, которое является постоянным.

Определение концентрации пестицидов выполнено методом ГХ/МС по TIC в режиме SIM расчетным методом по соответствующим градуировочным зависимостям (функциям). Средний уровень MDL_R соответственно составляет для: α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ – 0,03, 0,02, 0,03, 0,03, 4,4′-ДДЭ – 0,02, 4,4′-ДДД, 2,4′-ДДД – 0,03, 0,04 и 4,4′-ДДТ – 0,02 нг/дм^3, при этом средний уровень MDL_T соответственно равен 0,0001, 0,0002, 0,0002, 0,0003, 0,0001, 0,0001, 0,0001, 0,0006 нг/дм^3.

Результаты определения ХОП в основном концентрате, полученном из поверхностной воды р. Днепр (глубина отбора пробы – 0,5 м), и концентратах его фракций при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом (точки отбора – с. Аулы, г. Днепропетровск; с. Войсковое, г. Запорожье; с. Алексеевка, г. Никополь), а также в остатке после экстракции представлены в табл. 2 Г. Суммарная концентрация ХОП в этих пробах воды соответственно составляет 27,6, 14,2, 12,1 нг/дм^3. Основное содержание приходится на 4,4′-ДДТ – 15,8, 4,6 и 6,7 нг/дм^3. Гексановая фракция из метанольного реэкстракта основных концентратов составляет 41–72 % от определенной суммарной концентрации, циклогексановая фракция – 16–37 % и бензольная фракция – 8–17 %, в остатке после экстракции – ~ 4 %.

Правильность применяемой методики определения ХОП проверена по тестовому материалу (природная вода р. Днепр с добавкой пестицидов) (ТМ), а также по ТМ (вода с добавкой пестицидов) при проведении межлабораторных испытаний, интеркалибровок и сличительных анализов раундов. В качестве примера в табл. 3 приведены результаты определения ХОП (уровень содержаний – мкг/дм^3), из которых следует, что точность (относительное среднеквадратичное отклонение, ОСКО, %) (precision) находится в интервале 2,9–5,2 % и правильность (отклонение от сертифицированного значения, %) (accuracy) находится в интервале ± 2,0 %, за исключением γ-ГХЦГ (± 15,0 %). Открываемость (возврат, процентная мера правильности) (recovery) для гептахлора, 4,4′-DDE, 4,4′-DDD, 4,4′-DDT составляет 98–102 % и для γ-ГХЦГ – 115 %. Для более низких концентраций (уровень содержаний – нг/дм^3) граница погрешности измерения концентрации ХОП и ПХБ составляет, а именно: открываемость – 83–113 %, воспроизводимость газохроматографической системы как метода анализа – 5–15 %, граница суммарной ошибки измерений для проведенных серий эксперимента – 25–30 %, что было обсуждено и приведено в работах [16, 18].

Таблица 2 (А, Б, В, Г). Времена удерживания, концентрация и аналитические параметры метода определения ХОП из метанольного реэкстракта основного концентрата органических соединений природной воды р. Днепр.

А - в концентратах гексановой фракции

t_R, мин	Пестицид	m/z	H, у. е.	N, у. е.	S/N	LOD_R [a], мкг/дм^3	LOQ_R [b], мкг/дм^3	MDL_R [c] нг/дм^3	MDL_T [d] нг/дм^3	C, нг/дм^3
Mil1H(CH.D, с. Аулы, г. Днепропетровск, k=3,00·10^5										
12,594	α-ГХЦГ	181	379	134	2,8	7,1	35,7	0,024	0,00014	0,27
13,346	β-ГХЦГ	181	396	134	3,0	6,7	33,4	0,022	0,00027	0,53
13,459	γ-ГХЦГ	181	353	134	2,6	7,7	38,5	0,026	0,00017	0,29
14,193	δ-ГХЦГ	181	226	134	1,7	11,8	58,8	0,039	0,00029	0,33
18,712	4,4′-ДДЭ	246	2041	268	7,6	5,3	26,3	0,018	0,00010	0,51
19,710	4,4′-ДДД	235	6342	215	29,5	4,1	20,3	0,014	0,00007	0,87
19,751	2,4′-ДДД	235	4367	215	20,3	5,9	29,6	0,020	0,00007	0,60
20,540	4,4′-ДДТ	235	11314	215	52,6	2,3	11,4	0,008	0,00070	15,8

MiI2H(CH.D, с. Войсковое, г. Запорожье, k=4,00·10^5

12,578	α-ГХЦГ	181	169	132	1,3	15,4	76,9	0,038	0,00011	0,09
13,376	β-ГХЦГ	181	286	132	2,2	9,1	45,5	0,023	0,00020	0,28
13,458	γ-ГХЦГ	181	228	132	1,7	11,8	58,8	0,029	0,00012	0,14
14,161	δ-ГХЦГ	181	186	132	1,4	14,3	71,4	0,036	0,00022	0,20
18,712	4,4´-ДДЭ	246	1328	102	13,0	3,1	15,4	0,008	0,00008	0,25
19,710	4,4´-ДДД	235	1872	138	13,6	8,8	44,1	0,022	0,00005	0,19
19,751	2,4´-ДДД	235	1298	138	9,4	12,8	63,8	0,032	0,00005	0,13
20,541	4,4´-ДДТ	235	4386	138	31,8	3,8	18,9	0,009	0,00053	4,6

MiI3H(CH.D, с. Алексеевка, г. Никополь, k=4,00·10^5

12,594	α-ГХЦГ	181	340	190	1,8	11,1	55,6	0,028	0,00011	0,18
13,379	β-ГХЦГ	181	525	190	2,8	7,1	35,7	0,018	0,00020	0,52
13,490	γ-ГХЦГ	181	381	190	2,0	10,0	50,0	0,025	0,00012	0,24
14,162	δ-ГХЦГ	181	390	190	2,1	9,5	47,6	0,024	0,00022	0,42
18,795	4,4´-ДДЭ	246	915	132	6,9	5,8	29,0	0,014	0,00008	0,17
19,813	4,4´-ДДД	235	3364	506	6,6	18,2	90,9	0,045	0,00005	0,35
19,834	2,4´-ДДД	235	1182	506	2,3	52,2	260,9	0,130	0,00005	0,12
20,646	4,4´-ДДТ	235	6394	506	12,6	9,5	47,6	0,024	0,00053	6,7

Б - в концентратах циклогексановой фракции

t_R, мин	Пести-цид	m/z	H, у. е.	N, у. е.	S/N	LOD_R [a], мкг/дм^3	LOQ_R [b], мкг/дм^3	MDL_R [c] / MDL_T [d], нг/дм^3		C, нг/дм^3

M1CH(CH.D, с. Аулы, г. Днепропетровск, k=3,00·10^5

12,530	α-ГХЦГ	181	110	39	2,8	7,1	35,7	0,024	0,00014	0,08
13,346	β-ГХЦГ	181	– [e]	–	–	–	–	–	–	–
13,394	γ-ГХЦГ	181	93	39	2,4	8,3	41,7	0,028	0,00017	0,08
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,652	4,4´-ДДЭ	246	406	83	4,9	8,2	40,8	0,027	0,00010	0,10
19,651	4,4´-ДДД	235	673	108	6,2	19,4	96,8	0,065	0,00007	0,92
19,672	2,4´-ДДД	235	632	108	5,9	20,3	101,7	0,068	0,00007	0,09
20,483	4,4´-ДДТ	235	2411	108	22,3	5,4	26,9	0,018	0,00070	3,4

M2CH(CH.D, с. Войсковое, г. Запорожье, k=4,00·10^5

12,578	α-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,345	β-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,410	γ-ГХЦГ	181	153	50	3,1	6,5	32,3	0,016	0,00012	0,09
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,653	4,4´-ДДЭ	246	877	128	6,9	5,8	29,0	0,014	0,00008	0,17
19,652	4,4´-ДДД	235	1525	135	11,3	10,6	53,1	0,027	0,00005	0,16
19,672	2,4´-ДДД	235	1444	135	10,7	11,2	56,1	0,028	0,00005	0,15
20,504	4,4´-ДДТ	235	4492	135	33,3	3,6	18,0	0,009	0,00053	4,7

M3CH(CH.D, с. Алексеевка, г. Никополь, k=4,00·10^5

12,578	α-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,345	β-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,410	γ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,642	4,4´-ДДЭ	246	207	8	25,9	1,5	7,7	0,004	0,00008	0,04
19,652	4,4´-ДДД	235	327	10	32,7	3,7	18,3	0,009	0,00005	0,03
19,672	2,4´-ДДД	235	508	10	50,8	2,4	11,8	0,006	0,00005	0,05
20,473	4,4´-ДДТ	235	1718	111	15,5	7,7	38,7	0,019	0,00053	1,8

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

В - в концентратах бензольной фракции

t_R, мин	Пести-цид	m/z	H, у. е.	N, у. е.	S/N	LOD_R [a], мкг/дм^3	LOQ_R [b], мкг/дм^3	MDL_R [c], нг/дм^3	MDL_T [d], нг/дм^3	C, нг/дм^3
MiI1B(CH.D, с. Аулы, г. Днепропетровск, k=3,00·10^5										
12,578	α-ГХЦГ	181	– [e]	–	–	–	–	–	–	–
13,345	β-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,410	γ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,654	4,4´-ДДЭ	246	585	167	3,5	11,4	57,1	0,038	0,00010	0,15
19,633	4,4´-ДДД	235	566	58	9,8	12,2	61,2	0,041	0,00007	0,08
19,653	2,4´-ДДД	235	639	58	11,0	10,9	54,5	0,036	0,00007	0,09
20,485	4,4´-ДДТ	235	1737	158	11,0	10,9	54,5	0,036	0,00070	2,4
MiI2B(CH.D, с. Войсковое, г. Запорожье, k=4,00·10^5										
12,578	α-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,345	β-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,410	γ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,581	4,4´-ДДЭ	246	682	145	4,7	8,5	42,6	0,021	0,00008	0,13
19,559	4,4´-ДДД	235	639	139	4,6	26,1	130,4	0,065	0,00005	0,07
19,600	2,4´-ДДД	235	507	139	3,6	33,3	166,7	0,083	0,00005	0,05
20,411	4,4´-ДДТ	235	2062	139	14,8	8,1	40,5	0,020	0,00053	2,2
MiI3B(CH.D, с. Алексеевка, г. Никополь, k=4,00·10^5										
12,578	α-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,345	β-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
13,410	γ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
14,190	δ-ГХЦГ	181	–	–	–	–	–	–	–	–
18,634	4,4´-ДДЭ	246	277	60	4,6	8,7	43,5	0,022	0,00008	0,05
19,634	4,4´-ДДД	235	330	30	11,0	10,9	54,5	0,027	0,00005	0,04
19,654	2,4´-ДДД	235	374	30	12,5	9,6	48,0	0,024	0,00005	0,04
20,486	4,4´-ДДТ	235	776	120	6,5	18,5	92,3	0,046	0,00053	0,82

Г - при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом

Пестицид	C_{xi}, нг/дм^3				
	Гексан	Циклогексан	Бензол	Остаток	Суммарная
с. Аулы, г. Днепропетровск					
α-ГХЦГ	0,27	0,08	<0,02	<0,02	0,35
β-ГХЦГ	0,53	<0,03	<0,03	<0,03	0,53
γ-ГХЦГ	0,29	0,08	<0,02	<0,02	0,37
δ-ГХЦГ	0,33	<0,04	<0,04	<0,04	0,33
4,4´-ДДЭ	0,51	0,10	0,15	<0,01	0,76
4,4´-ДДД	0,87	0,92	0,08	<0,01	1,87
2,4´-ДДД	0,60	0,09	0,09	<0,01	0,78
4,4´-ДДТ	15,80	3,40	2,40	1,00	22,60
Сумма	19,20 (69,6 %)	4,67 (16,9 %)	2,72 (9,9 %)	1,00 (3,6 %)	27,59 (100 %)
с. Войсковое, г. Запорожье					
α-ГХЦГ	0,09	<0,02	<0,02	<0,02	0,09
β-ГХЦГ	0,28	<0,03	<0,03	<0,03	0,28
γ-ГХЦГ	0,14	0,09	<0,02	<0,02	0,23
δ-ГХЦГ	0,20	<0,04	<0,04	<0,04	0,20
4,4´-ДДЭ	0,25	0,17	0,13	<0,01	0,55
4,4´-ДДД	0,19	0,16	0,07	<0,01	0,42
2,4´-ДДД	0,13	0,15	0,05	<0,01	0,33
4,4´-ДДТ	4,60	4,70	2,20	0,60	12,10
Сумма	5,88 (41,4 %)	5,27 (37,1 %)	2,45 (17,3 %)	0,60 (4,2 %)	14,20 (100 %)

		с. Алексеевка, г. Никополь			
α-ГХЦГ	0,18	<0,02	<0,02	<0,02	0,18
β-ГХЦГ	0,52	<0,03	<0,03	<0,03	0,52
γ-ГХЦГ	0,24	<0,02	<0,02	<0,02	0,24
δ-ГХЦГ	0,42	<0,04	<0,04	<0,04	0,42
4,4′-ДДЭ	0,17	0,04	0,05	<0,01	0,26
4,4′-ДДД	0,35	0,03	0,04	<0,01	0,42
2,4′-ДДД	0,12	0,05	0,04	<0,01	0,21
4,4′-ДДТ	6,70	1,80	0,82	0,50	9,80
Сумма	8,70 (72,1 %)	1,92 (15,9 %)	0,95 (7,9 %)	0,50 (4,1 %)	12,05 (100 %)

Примітки. [a)]Определено при S/N=2; [b)]при S/N=10; [c)], [d)]при степени концентрирования k=(3,00–4,00)·10^5; [e)]ниже предела обнаружения.

Таблица 3. Результаты определения ХОП в ТМ (контрольная проба природной воды, с. Аулы, г. Днепропетровск) методом ГХ/МС после твердофазной экстракции на ППС и очистки по приведенной методике (n=4, P=0,95).

Пестицид	Введено, мкг/дм^3	Найдено, мкг/дм^3	Точность*, %	Правильность**, %	Открываемость, %
γ-ГХЦГ	1,0±0,01	1,15±0,06	5,2	(+) 15,0	115,0
Гептахлор	1,0±0,01	1,02±0,03	2,9	(+) 2,0	102,0
4,4′-ДДЭ	2,5±0,01	2,46±0,08	3,3	(–) 1,6	98,4
4,4′-ДДД	5,0±0,04	5,10±0,26	5,1	(+) 2,0	102,0
4,4′-ДДТ	5,0±0,05	5,09±0,23	4,5	(+) 1,8	101,8

Примітки. *ОСКО, %; **отклонение от сертифицированного значения

ВЫВОДЫ

По разработанной методологии исследования микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений в водных системах методом твердофазной экстракции с применением пористых полимерных сорбентов получены их основные концентраты природной воды бассейна Днепра, затем проведено жесткое метилирование соединений, обладающих кислотными свойствами, и последовательное фракционирование метанольных реэкстрактов основных концентратов неполярными и слабополярными растворителями – гексаном, циклогексаном и бензолом с целью определения ХОП в этих фракциях.

Изучено масс-селективное детектирование ХОП при хромато-масс-спектрометрическом определении по TIC в режиме SIM с целью устранения мешающего влияния фоновых соединений, оставшихся в основном концентрате и концентратах фракций после очистки.

В концентратах фракций, полученных из основного концентрата природной воды в районе г.г. Днепропетровска, Запорожья, Никополя, со степенью концентрирования 3,0·10^5–4,0·10^5 методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы ХОП (α-, β-, γ-, δ-ГХЦГ, 4,4′-ДДЭ, 4,4′-ДДД, 4,4′-ДДТ) и определены их концентрации на уровне MDL_R, соответственно равном 0,03, 0,02, 0,03, 0,03, 0,02, 0,03, 0,04, 0,02 нг/дм^3, при этом MDL_T соответственно составляет 0,0001, 0,0002, 0,0002, 0,0003, 0,0001, 0,0001, 0,0001, 0,0006 нг/дм^3.

Суммарные концентрации ХОП на этом участке р. Днепр соответственно составляют 27,6, 14,2, 12,1 и концентрации основного пестицида 4,4′-ДДТ – 15,8, 4,6 и 6,7 нг/дм^3.

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И., Денисова А.В., Пушкарь И.Г. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. – Л.: Гидрометеоиздат, 1990.

2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996.

3. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды / Под ред. Ф.Я. Ровинского. – М.: Гидрометеоиздат, 1986.

4. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water Analysis: organic micropollutants. – Germany: Hewlett–Packard, 1994.

5. Environmental analysis: techniques, applications and quality assurance / Ed. D. Barcelo. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers. – 1993.

6. Brinkman U.A.Th. The potential of the LC and GC approaches and the added power of mass spectrometric detection in environmental analysis // Abstr. book of 8th Int. Symp. on Separation Sciences “Advance in separation sciences on the day before the 100 years anniversary of chromatography discover” (Sept. 8–12, 2002, Torun, Poland). – Torun, 2002. – P. 179–181.

7. Björklund E. Determination of persistent organic pollutants in solid environmental samples using accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction: exhaustive extraction and sorption/desorption studies of PCBs. – Lund: Lund University. – 1998.

8. Чмиль В.Д., Гринько А.П. Современное состояние и тенденции развития хроматографических методов анализа токсических органических веществ в Украине // Фармаком. – № 1/2. – 2006. – С. 21–35.

9. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Т. 1. – М.: Колос, 1992. – 567 с.

10. Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. – Т. 2. – М.: Агропромиздат, 1992. – 416 с.

11. Lockhart W.L., Muir D.C.G., Wilkinson P., Yarechewski A., Billeck B.N. Chemical contaminants in fish and sediment core samples from the Dnipro river, Ukraine, 1994 // Water Qual. Res. J. Canada. – 1998. – Vol. 33, N 4. – P. 489–509.

12. Milyukin M.V. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the natural and drinking waters of Dnieper river basin by GC/ECD and GC/MS // Proc. and Abstr. Int. Ecological Congress (Sept. 22–28, 1996, Voronezh, Russia). – Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA, 1996. Section: Science and the Environment. – P. 19–21.

13. Милюкин М.В. Аналитические проблемы выделения, концентрирования, идентификации и определения микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами // Химия и технология воды.– 1998. – Т. 20, № 1.– С. 92–98.

14. Goncharuk V.V., Milyukin M.V. Evaluation of contamination level of Dnieper river basin by organic and inorganic toxicants // Chapter in the Book “Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment – Practical Consequenses for the Environment” / Ed. by Ph. Baveye, J.–C. Block, V.V. Goncharuck. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1999. – NATO ASI Series: 2. Environment – Vol. 64. – P. 35–56.

15. Milyukin M.V. Analytical problems of isolation, concentration, identification and determination of microtraces of semivolatile organic compounds in waters by GC/MS // Proc. Analytical Russia–Germany–Ukraine Symposium (ARGUS–99) (Odessa, Ukraine, August 29 – September 2, 1999). - Geesthacht, Germany, 1999. P. 70–71.

16. Милюкин М.В. Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, №7. – С. 43–51.

17. Milyukin M.V. Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry // Chapter in the Book “Role of Interfaces in Environmental Protection” / Ed. by S. Barany. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 2003. – NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences – Vol. 24. – P. 103–120.

18. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 93–104.

19. Милюкин М.В. Мониторинг органических соединений природных и питьевых вод // Глава 9 в книге “Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды” / Под ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наукова думка, 2005. – С. 306–321, 388–389.

20. Скринник М.М., Милюкин М.В. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и

диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Методы и объекты химического анализа. – 2006, Т. 1, № 2. – С. 152–158.

21. Скринник М.М., Милюкин М.В. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 105–109.

22. Скринник М.М., Милюкин М.В. Препаративное выделение копланарных полихлорированных бифенилов для определения методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 12. – С. 97–104.

23. Скринник М.М., Милюкин М.В. Определение копланарных полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 65–69.

24. Burgess R.M., Terletskaya A.V., Milyukin M.V., Povolotsky M.I., Demchenko V.Ya., Bogoslovskaya T.A., Topkin Yu.V., Vorobyova T.V., Petrov A.N., Lyashenko A.V., Ho K.T. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine // Marine Pollution Bulletin. – 2009. – Vol. 58, N 8. – P. 1103–1115.

25. ДСТУ ISO 6468–2002. Якість води. Визначання вмісту окремих хлорорганічних інсектицидів, поліхлорованих біфенілів та хлорбензолів. Метод газової хроматографії після екстракції типу “рідина–рідина” (ISO 6468:1996, IDT).

26. ДСТУ ISO 5667-6–2001. Якість води. Відбір проб. Частина 6. Настанови щодо відбору проб води з річок та інших водотоків (ISO 5667-6:1990, IDT).

27. Keith L.H. Environmental sampling and analysis: a practical guide. – Boca Raton (Florida): Lewis Publishers, 1991. – 143 p.

28. Милюкин М.В., Пилипенко А.Т. Выделение и концентрирование микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред методом твердофазной экстракции // Химия и технология во¬ды. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 419–424.

29. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред // Химия и технология воды. - 1996. Т. 18, № 6. С. 606 – 614.

30. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод // Гидробиологический журнал. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 102–112.

31. Вайсбергер А., Проскауер Е., Риддик Д., Тупс Е. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.

© М.В. Милюкин, И.В. Гогоман