

Chlorpyrifos

Patří mezi organofosfáty (úplným názvem: O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)-fosforolhoát). Používá se nejvíce jako insekticid, v druhotném využití jako akaricid. Poškozuje nervový systém. Je stabilní při normálních skladovacích podmínkách. Kompatibilní s nealkalickými pesticidy. Leptá měď a mosaz. Je účinný proti rozšířeným druhům členovců a škodlivému hmyzu (moskyti), půdním a domácím škůdcům, ektoparazitům na skotu, ovcích a drůbeži (klíšťat, vši a ovádů). Dále se používá na ošetření listů a plodů, jež jsou napadeny žravými škůdci – na polích, ovocných stromech a zemědělských plodinách, zejména na cukrovku, krmnou řepu, kukuřici, okrasné rostliny, obilniny, papriku, jádroviny, okurky, rajčata, brambory, řepku, lesy, vinnou révu. Chlorpyrifos narušuje funkce hormonů, při dlouhodobé expozici způsobuje poruchy paměti, bolesti hlavy, opožděné reflexy, poruchy řeči, některé příznaky jsou podobné chřipce. Toxický je pro vodní organismy, pro savce je mírně toxický.

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.

U.S. EPA 8140 Stanovení chlorpyrifosu, chlorfenvinfosu a dalších organofosforových pesticidů

Metodika je vhodná pro vzorky půd, kalů, podzemních vod, pro odpady mísitelné s vodou a pro odpady nemísitelné s vodou. Metoda umožňuje stanovit 21 organofosforových pesticidů. Vzorky jsou extrahovány, koncentrovány a analyzovány přímou injektáží v GC. Při stanovení může interferovat síra, nejčastěji při použití plamenového fotometrického detektoru. Pokud vzorek obsahuje velké množství síry, je vhodné jej upravit podle metody 3660 (pro odstranění síry). Stanovení organofosforových pesticidů se provádí pomocí GC s plamenovým fotometrickým detektorem (FPD) nebo termoionizačním detektorem. Kolony mohou být následujícího typu: Kolona 1 – 1,8 m, průměr 2 mm s náplní 5 % SP-2401 Supelcoport, kolona 2 – 1,8 m, 2 mm průměr s 3 % SP-241 Supelcoport, kolona 3 – 50 cm, 0,125 mm (vrstvička teflonu) s 15 % SE-54 Gas Chrom Q. Preferovaná je kolona č. 2. Limit detekce 0,3 µg/l. Vzorky jsou uchovávány při teplotě 4 °C, pokud obsahují rezidua chloru, je nutné přidat 3 ml 10 % thiosíranu sodného.

U.S. EPA 8141 Organophosphorus Compounds in Water, Soil, and Waste Samples by GC-NPD. Official Name: Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography: Capillary Column Technique

Tato metoda je vhodná pro stanovení organofosforečných pesticidů ve vzorcích půd, pevných odpadů, sedimentů, průmyslových odpadních vod, pitných a podzemních vod. Metodika umožňuje kromě chlorpyrifosu stanovit dalších 27 komponent. Tato technika poskytuje detekční limity v rozmezí ppb (ng). Pevné vzorky musí být upraveny Soxhletovou extrakcí (metoda 3540) nebo extrakcí za pomoci ultrazvuku (metoda 3550) se směsí methylenchlorid:aceton (1:1). Separace pesticidů a jejich determinace se provádí na GC s plamenovým detektorem (FPD) nebo s dusíko-fosforovým detektorem (NPD). Instrumentace GC s NPD nebo GC s FPD – pro koncentrování extraktů je vyžadován K-D

koncentrátor (Kuderna-Danish). Kolony používané pro analýzu jsou typu I – 15 m x 0,53 mm, s tloušťkou filmu 1 μ , DB-210, kolony II typu – 15 m x 0,53 mm, kapilární kolona s tloušťkou filmu 1,5 μ m, SPB-608, kolony III – 15 m x 0,53 mm kapilární kolona s tloušťkou filmu 1,0 μ m, DB-5. Kolona I a II jsou doporučovány pokud je stanovováno velké množství organofosforového analytu, pokud není vyžadováno velké rozlišení, tak se užívá kolona III pro kapilární kolony je doporučována automatická injektáž vzorku o objemu 1 μ l. Vzorky před analýzou se uchovávají ve skleněných nebo teflonových nádobkách při teplotě 4 $^{\circ}$ C. Vzorky jsou extrahovány methylenchloridem, buď pomocí metody U.S. EPA č.3540 nebo č.3550.

U.S. EPA Method 8141B: Organophosphorus compounds by gas chromatography

Metoda popisuje stanovení organofosforových látek metodou plynové chromatografie. Je-li pro stanovení použit dusíko-fosforový detektor (NPD), je možné touto metodou stanovit i triazinové pesticidy, včetně Simazinu. NPD detektor je upravený plamenový ionizační detektor, který zvyšuje odezvy látek obsahujících dusíkové a fosforové atomy. Vzorky půd jsou extrahovány vhodnou extrakční metodou a rozpouštědly, např. směsí aceton:hexan (1:1) nebo dichlormethan:aceton (1:1) za použití Soxhletovy extrakce (U.S. EPA Methods 3540, 3541), tlakové extrakce rozpouštědlem (US EPA Method 3545), mikrovlnné extrakce (U.S. EPA Method 3546), extrakce ultrazvukem (U.S. EPA Method 3550). Extrakt může být přečištěn některým ze známých postupů sloupcové chromatografie na alumině, silikagelu, Florisilu (U.S. EPA Methods 3610, 3620, 3630) nebo gelovou permeační chromatografií (U.S. EPA Method 3640). Pro odstranění elementární síry lze použít metodu U.S. EPA Method 3660. Přečištěný extrakt je analyzován metodou GC/NPD. Na některých kolonách (např DB-5) může docházet ke koeluci Simazinu s Atrazinem. Pro confirmaci a stanovení lze použít také metodu plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS). Mez detekce pro chlorpyrifos a atrazin je 5 μ g/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 μ l). Extrakty je nutné čistit – aminopropylenové a mikrosilikagelové kolony, popř. gelová permeační chromatografie. Pokud v extraktu jsou 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 . Interference – činidla, sklo, chemikálie mohou být zdrojem interferencí – z hlediska jejich možné kontaminace. 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).

Nestandardizované metody stanovení

Gonçalves C., Carvalho J.J., Azenha M.A., Alpendurada M.F. (2006): Optimization of supercritical fluid extraction of pesticide residues in soil by means of central composite design and analysis by gas chromatography – tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1110, 6-14.

Vzorky půd jsou extrahovány pomocí superkritické extrakce. Superkritická extrakce poskytuje mnoho výhod – rychlost, jednoduchost, vysokou selektivitu a dobrou extrakční účinnost. Superkritická extrakce nevyžaduje čistící proceduru, je vhodná pro teplotně labilní komponenty, jedná se o

automatizovanou proceduru, která nevyžaduje přítomnost organických rozpouštědel, popř. ji minimalizuje. Půdní vzorky před analýzou jsou usušeny při 40 °C, prosítovány (velikost zrn 500 µm) a udržovány při 4 °C. Extrakce se uskutečňuje v Inscó SFE Systému (Isco Europe, Hengoed, UK), který se skládá z superkritického kapalinového extraktoru SFX 220, z kontroléru SFX 200, dvou pump (model 260 D) a z omezovače teploty. Omezovač teploty je nastaven na 90 °C, extrakční komora je tvořena nerezovou nádobkou o objemu 2,5 ml, která pojme 2,3 g vzorku s přísávkem anhydričké síranu sodného. Experimentální podmínky extrakce–teplota omezovače, množství rozpouštědla, tlak, teplota, procento složení modifikátoru, extrakční čas a objem superkritické kapaliny jsou nastaveny na maximální operační účinnost. Extrakt se poté rozředí s 12 ml rozpouštědla a odpaří se do sucha v mírném proudu dusíku a rozsutí se octanu ethylnatém. Pro analýzu se injektuje se 1 µl vzorku. Analýza se vykoná na plynovém chromatografu s teplotně programovaným injektorem, kapilárními kolonami (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm tloušťka filmu) – ChromPack. Teplota injektoru je udržována na 250 °C, jako nosný plyn a kolizní plyn (pro iontovou past) se používá helium s rychlostí toku 1 ml/min. Teplotní program pro analýzu je následující – počáteční teplota 80 °C (udržována 2 min.), rychlost zvyšování teploty 15 °C/min. až do dosažení 180 °C (zdržení 4 min.), poté rychlost růstu teploty 7 °C/min do 220 °C (udržování 6 min), nakonec rychlost zvyšování teploty 20 °C/min do 290 °C (zdržení 1 min.). Detekce pesticidů probíhá pomocí iontové pasti hmotnostního spektrometru (Saturn 2000) s elektronovou nárazovou ionizací a MS-MS fragmentací iontů. Axiální modulační amplituda napětí je 3,7 V pro optimální rozlišení a napětí elektronového násobiče je 1800 V. Touto technikou lze kromě výše vyjmenovaných pesticidů stanovit i rezidua atrazinu, lindan, metolachlor, pendimethalin, endosíran, rezidua DDT, metalaxyl, quinafos, prokymidon, benalaxyl. Detekční limity pro jednotlivé látky jsou následující: Atrazin je 0,5 µg/kg,alachlor 0,3 µg/kg, chlorpyrifos 0,1µg/kg, endosíran 0,6µg/kg, dieldrin 0,4 µg/kg.

Lesuer C., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. (2008): Comparison of four methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry, Talanta 75, 284-293.

Extrakce půdních vzorků se provádí pomocí DIN EN 12393. Tato technika umožňuje stanovit v půdních vzorcích kromě výše vyjmenovaných pesticidů i methylchlorpyrifos, desethylatrazin, deltametrin, lindan, simazin, trifluralin, vinklozolin. GC-MS analýza je vykonávána na HP GC-MS modelu 6890 N, který je spojen s 5973 N hmotnostním selektivním detektorem. Separace se provádí na HP 5 MS kolonách (30 m x 0,25 mm), s náplní silikagel, tloušťka filmu 0,25 µm. Jako nosný plyn se používá hélium, injektuje se 1 µl, teplota injektoru je 280 °C. GC operuje v následujícím teplotním program: Počáteční teplota 70 °C, která se udržuje 2 min., rychlost zvyšování teploty 25 °C/min. až do 150 °C, poté následuje zvyšování teploty s krokem 3 °C/min. až do 200 °C, poté je rychlostní krok 8 °C/min. až do dosažení teploty 280 °C, která se udržuje 10 min., poté se teplota zvyšuje na 320 °C s rychlostí 15 °C/min. a udržuje se 2,47 min. Teplota rozhraní se udržuje na 320 °C, teplota iontového zdroje 250 °C, teplota kvadrupólu je 150 °C a hmotností spektra jsou získávána při energii 70 eV. Analýzy se uskutečňují v plném skenovacím SIM módu. Limit detekce pro atrazin je 5 ng/g, pro chlorfenvinfos 8,7 ng/g, chlorpyrifos 10 ng/g, dieldrin 35 ng/g.

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. Uchovávan je v tmavých láhvích, 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.