

УДК 636.085.3:577.18:543

## ПРЯМОЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В.Г. Амелин\*, М.А. Сауныкина, А.М. Андоралов

*(Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича  
и Николая Григорьевича Столетовых: \*e-mail: amelinvg@mail.ru)*

Показана возможность прямого определения 36 пестицидов (производных мочевины, триазинов, триазолов, имидазолов, карбаматов, триазинонов, бензамидов, пиридазинонов, фосфорорганических пестицидов) методом электрораспылительной ионизации / квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения в природных водах. Установлен значительный матричный эффект при определении пестицидов в природных водах и предложено использование метода стандартной добавки для их определения как в неразбавленной, так и в разбавленной деионированной водой анализируемой пробе. Диапазон определяемого содержания аналитов составил 0,5–50 нг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,1, продолжительность анализа 10–15 мин.

**Ключевые слова:** прямая электрораспылительная ионизация в режиме реального времени, квадруполь-времяпролетная масс-спектрометрия высокого разрешения, анализ природных вод, пестициды.

Производные мочевины, триазины, триазолы, имидазолы, карбаматы, триазиноны, бензамиды, пиридазиноны и фосфорорганические пестициды широко используют в агрохимии в качестве гербицидов, фунгицидов и инсектицидов. Они хорошо растворимы, поэтому могут попадать в грунтовые, поверхностные и питьевые воды (табл. 1). Сложность одновременного определения пестицидов разных классов связана с различием их физико-химических свойств. Для их определения в основном используют методы ВЭЖХ с предварительным концентрированием твердофазной экстракцией [1–5]. Так, предложено определение 11 гербицидов (производных мочевины) методом ВЭЖХ с детектированием диодной матрицей при 240 нм после извлечения аналитов из природной воды жидкостно-жидкостной микроэкстракцией дихлорметаном с диспергированием его ультразвуком [6]. Для контроля содержания пестицидов разных классов в воде предложен метод мицеллярной электрокинетической хроматографии [7, 8], существенным недостатком которого является недостаточная чувствительность, зачастую требующая комбинации методов концентрирования *on-line* и *off-line* [9]. Метод газовой хроматографии имеет ограниченное использование, так как пред-

полагает предварительное получение летучих производных [10, 11].

В настоящее время для идентификации (в основном лекарственных препаратов в готовых формах) используют масс-спектрометрические методы прямого анализа в режиме реального времени (DART-MS) и методы матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI-MS) [12, 13]. Непосредственный количественный анализ данными методами сложных по составу проб затруднен матричным эффектом (основы природных и сточных вод, пищевых продуктов и т.д.). Поэтому используют пробоподготовку, включающую очистку экстракта (жидкостно-жидкостная экстракция, твердофазная экстракция, тонкослойная хроматография) [12–15]. Однако данные методы не получили широкого распространения в определении примесей органических веществ в указанных выше объектах, что связано, в основном, с большой погрешностью и малой воспроизводимостью результатов анализа.

В данной работе рассматривается возможность непосредственной электрораспылительной ионизации компонентов природных вод (36 пестицидов и их метаболитов) с последующим их детектиро-

ванием времяпролетной масс-спектрометрией высокого разрешения.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** В работе использовали квадруполь-времяпролетные масс-спектрометры «maXis Impact» и «maXis 4G» («Bruker Daltonics», Германия), а также электрораспылительную ионизацию в устройстве «ionBooster» («Bruker Daltonics», Германия). Установлены следующие оптимальные значения параметров: напряжение на щите капилляра и на капилляре соответственно 400 и 1000 В, давление газораспылителя азота 4,76 атм, поток газа-осушителя азота 6 л/мин, температура газа-осушителя (азота) 200 °С, поток газа-испарителя (азота) 250 л/ч, температура газа-испарителя 250 °С. Диапазон регистрируемых масс ионов 100–500 Да. В качестве калибранта использовали формиат натрия (10 мМ) в водном растворе изопропанола (1:1).

**Реактивы.** В работе использовали стандартные смеси 10 производных мочевины 20 мкг/мл (для метоксурана 40 мкг/мл) в ацетонитриле Pesticide-Mix 129 (L18000129AL), 22 пестицида 10 мкг/мл в ацетонитриле Pesticide-Mix 120 (LA18000120AL), 8 триазинов 100 мкг/мл в ацетоне Pesticide-Mix 68 (XA18000068AC) («Dr. Ehrenstorfer», Германия). Использовали стандартные образцы индивидуальных пестицидов чистотой 98,0–99,5% («Dr. Ehrenstorfer», Германия): сульфаметурон-метила (C17009000), хлоримурон-этила (C11325000), трифлусульфурон-метила (C17851500), примисульфурон-метила (C16288000), хлорсульфурана (C11610000), этаметсульфурон-метила (C13222000) и тифенсульфурон-метила (C17466000). Рабочие растворы готовили разбавлением исходных деионированной водой (15–18 МОм·см<sup>2</sup>, ТУ 2123-002-00213546-2004). Использовали формиат натрия, муравьиную кислоту, изопропанол («Merck», Германия).

**Пробоподготовка.** Для анализа использовали профильтрованную через мембранный фильтр (0,45 мкм) воду или разбавляли ее деионированной водой в 5–10 раз. Во всех случаях к 10 мл подготовленной пробы добавляли 20 мкл муравьиной кислоты. Полученный раствор с помощью шприца вводили в электрораспылительное устройство в течение 3–5 с и регистрировали масс-спектр.

**Идентификация и определение.** Для идентификации пестицидов использовали программный продукт DataAnalysis-4.1, TargetAnalysis («Bruker Daltonics», Германия), для составления картины

изотопного распределения аналитов – программу IsotopePattern («Bruker Daltonics», Германия).

Концентрацию аналитов в пробе при применении метода стандартной добавки рассчитывали по формуле:

$$c_x = c_{\text{доб}} / (I_{x+\text{доб}} / I_x - 1),$$

где  $c_x$ ,  $c_{\text{доб}}$  – концентрация аналита без добавки и с добавкой, нг/мл,  $I_x$ ,  $I_{x+\text{доб}}$  – интенсивность пиков ионов  $m/z$  соответственно без добавки и с добавкой аналита.

### Результаты и их обсуждение

Все исследуемые пестициды в условиях электрораспылительной ионизации образуют протонированные формы  $[M+H]^+$  (табл. 2). Погрешность в определении масс ионов не превышала  $\pm 1,5$  ppm ( $n = 3$ ). В табл. 2 указаны пределы обнаружения (LOD) и пределы определения (LOQ) пестицидов в деионированной воде, установленные по соотношению сигнал/шум, равному 3 и 10 соответственно. Однако замечен значительный матричный эффект, приводящий к существенному снижению интенсивности сигнала  $m/z$  рассматриваемых аналитов в природных водах. В качестве матрицы использовали природные воды с содержанием основных компонентов (мг/л): магний (10–50), хлориды (2–30), кальций (50–80), калий (1–4), натрий (2–10), сульфаты (15–150), общая жесткость (3–10 мМ); pH 6–9, биологическое потребление кислорода (БПК) 0,5–1,0 мг/л.

Подкисление пробы природной воды муравьиной кислотой приводит к увеличению интенсивности сигнала пиков всех аналитов. Оптимальное значение pH анализируемой пробы составило 3–4 (на рис. 1 представлены зависимости интенсивности сигнала производных мочевины от pH исследуемой пробы, аналогичные зависимости получены и для всех исследуемых аналитов).

Следует отметить, что даже 20-кратное разбавление природной воды деионированной не приводит к полному устранению матричного эффекта (табл. 3), что не позволяет использовать единый градуировочный график для анализа всех типов природных вод. В связи с этим была возможна только матричная градуировка для каждой анализируемой пробы воды. В качестве примера в табл. 3 представлены уравнения градуировочных графиков для определения пестицидов в природной воде, линейность которых ( $R > 0,98$ ) соблюдается в диапазоне 0,5–50 нг/мл.

Кроме того, нами установлено, что применение метода стандартных добавок в данном слу-

Т а б л и ц а 1

## Характеристики определяемых пестицидов

Пестицид	Класс пестицида	Тип пестицида	Растворимость в воде при 20 °С (мг/л)	ПДК в воде водоемов* (нг/мл)
Аметрин	Триазины	Гербицид	200	–
Атразин	Триазины	Гербицид	35	2
Атразин-дезэтил	Триазины	Метаболит	3200	–
Атразин-дезизопропил	Триазины	Метаболит	670	–
Гексазион	Триазиноны	Гербицид	33000	–
Диметоат	Фосфороргани- ческие соединения	Инсектицид, Акарицид, Метаболит	39800	3
Диурон	Фенилмочевины	Гербицид	35	200
Изопротурон	Мочевины	Гербицид	70	90
Линурон	Мочевины	Гербицид	63	–
Метамитрон	Триазиноны	Гербицид	1770	300
Метабензтиазурон	Мочевины	Гербицид	60	–
Метобромурон	Мочевины	Гербицид	330	200
Метоксурон	Мочевины	Гербицид	678	10
Метрибузин	Триазиноны	Гербицид	1165	100
Монолинурон	Мочевины	Гербицид	735	50
Монурон	Фенилмочевины	Гербицид	230	–
Пиримикарб	Карбаматы	Инсектицид	3100	недопустим
Примисульфурон-метил	Сульфанил- мочевина	Гербицид, Метаболит	70	5
Прохлораз	Имидазол	Фунгицид	34	50
Прометрин	Триазины	Гербицид	33	2
Пропазин	Триазины	Гербицид	8.6	2
Пропиконазол	Триазолы	Фунгицид	150	150
Пропизамид	Бензамиды	Гербицид	9	300
Симазин	Триазины	Гербицид	5	недопустим
Сульфометурон-метил	Сульфанил- мочевины	Гербицид	70	20
Тифенсульфурон-метил	Сульфанил- мочевины	Гербицид	2240	10
Триадименол	Триазолы	Фунгицид	72	2
Трифлусульфурон-метил	Сульфанил- мочевины	Гербицид	260	50
Фенурон	Мочевины	Гербицид	3850	200
Флуометурон	Фенилмочевины	Гербицид	111	10
Хлоримурон-этил	Сульфанил- мочевины	Гербицид	1200	30
Хлоридазон	Пиридазины	Гербицид	422	10
Хлоротолурон	Мочевины	Гербицид	74	20
Хлорсульфурон	Сульфанил- мочевины	Гербицид	12500	10
Цианазин	Триазины	Гербицид	171	–
Этаметилсульфурон-метил	Сульфанил- мочевины	Гербицид	50	–

\*ГН 1.2.2701-10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)» (Утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 02.08.2010 г. № 101). Прочерк означает, что сведений нет.

Т а б л и ц а 2

## Основные характеристики определяемых пестицидов, полученные методом масс-спектрометрии

Аналит	Брутто-формула	Моно-изотопная масса, $m/z$	$\Delta$ , ppm	LOD, нг/мл	LOQ, нг/мл
Аметрин	$C_9H_{17}N_5S$	228,1277	0,3	0,1	0,5
Атразин	$C_8H_{14}ClN_5$	216,1010	1,2	0,5	2
Атразин-дезэтил	$C_6H_{10}ClN_5$	188,0698	1,3	0,5	2
Атразин-дезизопропил	$C_5H_8ClN_5$	174,0541	0,9	0,5	2
Гексазинон	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	253,1659	-0,9	0,09	0,3
Диметоат	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	230,0069	-1,3	0,08	0,3
Диурон	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	233,0243	1,5	0,1	0,4
Изопротурон	$C_{12}H_{18}N_2O$	207,1492	1,3	0,01	0,04
Линурон	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249,0192	-0,9	0,2	0,7
Метамитрон	$C_{10}H_{10}N_4O$	203,0927	0,8	0,01	0,04
Метабензтиазурон	$C_{10}H_{11}N_3OS$	222,0696	1,1	0,1	0,3
Метобромурон	$C_9H_{11}BrN_2O_2$	259,0077	1,4	0,07	0,2
Метоксурон	$C_{10}H_{13}ClN_2O_2$	229,0738	-0,8	0,02	0,07
Метрибузин	$C_8H_{14}N_4OS$	215,0961	0,5	0,01	0,05
Монолинурон	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	215,0581	1,1	0,02	0,07
Монурон	$C_9H_{11}ClN_2O$	199,0633	1,2	0,02	0,08
Пиримикарб	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	239,1503	0,8	0,1	0,5
Пиримисульфурон-метил	$C_{15}H_{12}N_4O_7SF_4$	469,0436	1,9	0,01	0,05
Прохлораз	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	376,0381	0,1	0,1	0,3
Пропиконазол	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	342,0771	0,3	0,02	0,08
Пропизамид	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	256,0290	0,4	0,1	0,4
Прометрин	$C_{10}H_{19}N_5S$	242,1434	-0,3	0,07	0,3
Пропазин	$C_9H_{16}ClN_5$	230,1167	0,9	0,04	0,2
Симазин	$C_7H_{12}ClN_5$	202,0854	0,3	0,03	0,1
Сульфометурон-метил	$C_{15}H_{16}N_4O_5S$	365,0914	2,0	0,01	0,07
Тифенсульфурон-метил	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$	388,0380	0,9	0,01	0,08
Триадименол	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	296,1160	-0,2	0,03	0,1
Трифлусульфурон-метил	$C_{16}H_{17}N_6O_6SF_3$	479,0955	0,5	0,01	0,04
Фенурон	$C_9H_{12}N_2O$	165,1022	1,2	0,1	0,3
Флуометурон	$C_{10}H_{11}F_3N_2O$	233,0896	-1,2	0,05	0,3
Хлоримурон-этил	$C_{15}H_{15}N_4O_6SCl$	415,0474	0,9	0,2	0,7
Хлоридазон	$C_{10}H_8ClN_3O$	222,0429	-0,4	0,1	0,4
Хлоротолурон	$C_{10}H_{13}ClN_2O$	213,0789	1,0	0,2	0,6
Хлорсульфурон	$C_{12}H_{12}N_5O_4SCl$	358,0371	1,0	0,1	0,4
Цианазин	$C_9H_{13}ClN_6$	241,0963	-0,5	0,01	0,04
Этаметилсульфурон-метил	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	411,1081	2,0	0,02	0,08

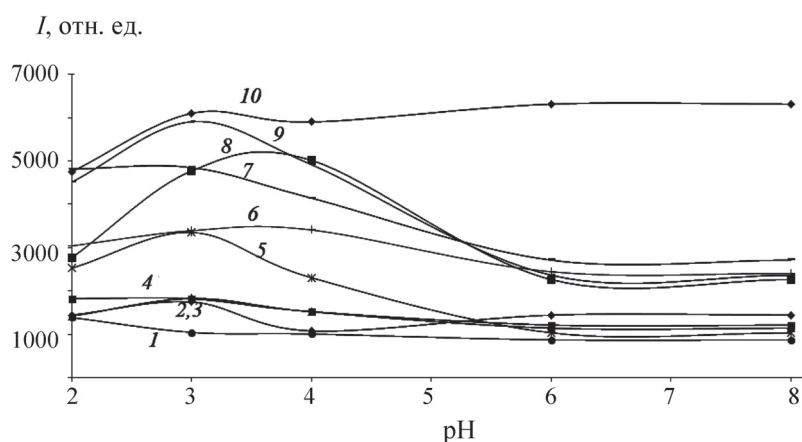


Рис. 1. Зависимость интенсивности пика  $m/z$  производных мочевины от pH природной воды ( $c = 10 \text{ нг/мл}^{-1}$ ): 1 – линурон, 2 – монурон, 3 – фенурон, 4 – диурон, 5 – изопротурон, 6 – линурон, 7 – монолинурон, 8 – флуометурон, 9 – метоксурон, 10 – хлоротолурон

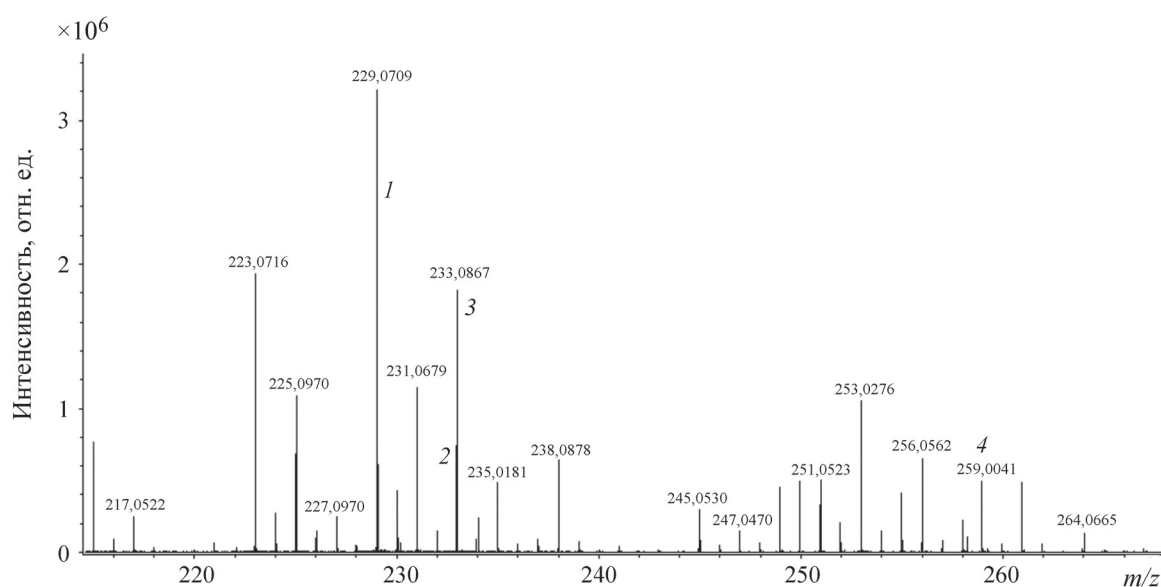


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра природной воды с добавкой 50 нг/мл производных мочевины: 1 – метоксурон, 2 – диурон, 3 – флуометурон, 4 – метобромурон

чае позволяет значительно упростить поставленную задачу определения рассматриваемых пестицидов в природных водах. В этом случае сначала проводили идентификацию аналитов в масс-спектре, полученном путем введения с помощью шприца в ионный источник подкисленной муравьиной кислотой пробы анализируемой воды (рис. 2). Идентификацию проводили с помощью программного обеспечения TargetAnalysis («Bruker Daltonics», Германия) по точной массе иона ( $\pm 2 \text{ ppm}$ ) (табл. 2) и совпадению характера изотопного распределения (параметр  $m\text{Sigma} \leq 30$ ). В случае обнаружения массы иона ( $m/z$ ), соответствующей определенному пестициду, в анализируемую пробу вводи-

ли стандартный раствор обнаруженного аналита (такое количество, чтобы интенсивность пика увеличилась в 2–3 раза), определяли интенсивность пика  $m/z$  и рассчитывали его концентрацию. Данный прием [16] имеет следующие преимущества перед методом внешнего стандарта (градуировочного графика). Во-первых, требуется меньше дорогостоящих стандартных образцов сравнения, во-вторых, повышается точность определения и, в-третьих, нивелируется матричный эффект, что немаловажно в данном случае. Следует отметить, что прием стандартной добавки действует в области линейной зависимости интенсивности пика  $m/z$  от концентрации аналита. Установлено, что вышеназванная зависимость для рассматриваемых



Т а б л и ц а 3

**Уравнения градуировочных графиков и матричный эффект в диапазоне 0,5–50 нг/мл определяемого содержания пестицидов в природных водах**

Аналит	Природная вода		Матричный эффект (МЭ)* при разбавлении пробы деионированной водой		
	уравнение градуировочного графика	$R^2$	0	1+1	1+19
Аметрин	$y = 6808,9x - 30551$	0,9974	0,08	0,32	0,56
Атразин	$y = 2854,1x + 23012$	0,9897	0,05	0,22	0,48
Атразин-дезизопропил	$y = 168,48x + 8971,5$	0,9899	0,005	0,11	0,53
Атразин-дезэтил	$y = 1037,9x + 17002$	0,9942	0,001	0,12	0,45
Гексазион	$y = 1228,3x + 2772,8$	0,9971	0,001	0,31	0,59
Диметоат	$y = 30,722x + 2223,7$	0,9801	0,05	0,46	0,67
Диурон	$y = 147,21x + 418,96$	0,9913	0,01	0,01	0,56
Изопротурон	$y = 298,66x + 1332,8$	0,9975	0,004	0,03	0,33
Линурон	$y = 34,316x + 833,24$	0,9900	0,002	0,03	0,43
Метабензтиазурон	$y = 980,36x + 426,06$	0,9999	0,01	0,15	0,53
Метамитрон	$y = 1597,0x + 25447$	0,9899	0,01	0,25	0,45
Метобромурон	$y = 30,084x + 1187,3$	0,9943	0,003	0,72	0,86
Метоксурон	$y = 348,32x + 1411,0$	0,9933	0,006	0,33	0,43
Метрибузин	$y = 1228,8x + 10943$	0,9889	0,005	0,12	0,45
Монолинурон	$y = 45,284x + 1622,1$	0,9940	0,002	0,68	0,91
Монурон	$y = 70,377x + 1678,6$	0,9958	0,002	0,26	0,39
Пиримикарб	$y = 6193,4x - 759,12$	0,9893	0,003	0,11	0,41
Пиримисульфурон-метил	$y = 15,975x + 226,45$	0,9996	0,001	0,12	0,31
Прометрин	$y = 17811x - 86694$	0,9972	0,01	0,34	0,53
Пропазин	$y = 9733,8x - 47558$	0,9973	0,05	0,29	0,46
Пропизамид	$y = 1490,7x + 1828,6$	0,9981	0,008	0,21	0,36
Пропиконазол	$y = 434,04x + 785,94$	0,9946	0,04	0,38	0,56
Прохлораз	$y = 260,81x + 309,46$	0,9998	0,07	0,35	0,76
Симазин	$y = 2854,1x + 23012$	0,9887	0,006	0,23	0,54
Сульфометурон-метил	$y = 136,75x + 882,77$	0,9950	0,004	0,12	0,35
Тифенсульфурон-метил	$y = 24,988x + 648,31$	0,9971	0,001	0,09	0,32
Триадименол	$y = 53,168x + 1330,4$	0,9888	0,01	0,21	0,45
Трифлусульфурон-метил	$y = 13,990x + 388,72$	0,9899	0,001	0,11	0,35
Фенурон	$y = 149,21x + 97,857$	0,9937	0,005	0,01	0,21
Флуометурон	$y = 146,15x + 1557,4$	0,9946	0,009	0,04	0,43
Хлоридазон	$y = 158,00x + 2391,5$	0,9964	0,04	0,12	0,41
Хлоримурон-этил	$y = 14,609x + 403,55$	0,9997	0,001	0,13	0,43
Хлоротолурон	$y = 146,38x + 771,64$	0,9917	0,004	0,01	0,30
Хлорсульфурон	$y = 68,211x + 863,01$	0,9897	0,001	0,09	0,35
Цианизин	$y = 754,29x + 3334,1$	0,9959	0,03	0,46	0,65
Этаметилсульфурон-метил	$y = 154,79x + 286,92$	0,9958	0,003	0,09	0,32

\*МЭ =  $I_x/I_0$ , где  $I_x$  – интенсивность пика ( $m/z$ ) аналита в пробе,  $I_0$  – интенсивность пика аналита в деионированной воде. Значение МЭ < 1 свидетельствует о подавлении сигнала.

Т а б л и ц а 4

Сравнение результатов определения пестицидов в воде методом стандартной добавки и градуировочного графика ( $n = 3, P = 0,95$ )

Матрица	Обнаруженный пестицид	Найдено методом стандартной добавки, нг/мл	$s_r$	Найдено методом градуировочного графика, нг/мл	$s_r$
Вода артезианская	Аметрин	$4,7 \pm 0,2$	0,08	$4,5 \pm 0,5$	0,09
Природная вода (введено 5 нг/мл пестицидов)	Изопротурон	$5,2 \pm 0,7$	0,10	$5,1 \pm 0,8$	0,11
	Хлорсульфурон	$4,2 \pm 0,6$	0,11	$4,2 \pm 0,6$	0,09
	Метрибузин	$4,8 \pm 0,2$	0,08	$4,7 \pm 0,3$	0,09
	Метобромурон	$5,1 \pm 0,3$	0,11	$4,6 \pm 0,3$	0,07
	Прохлораз	$4,8 \pm 0,5$	0,10	$5,9 \pm 0,5$	0,11
	Хлоридазон	$5,2 \pm 0,3$	0,10	$5,1 \pm 0,5$	0,12
Вода колодезная	Гексазинон	$13 \pm 1$	0,08	$18 \pm 2$	0,10
Вода речная	Хлоридазон	$6,3 \pm 0,5$	0,10	$6,8 \pm 0,3$	0,07

соединений наблюдается в интервале 0,5–50 нг/мл (табл. 3).

С учетом ПДК пестицидов в природной воде, матричного эффекта и чувствительности их определения в деионированной воде использовали возможность разбавления анализируемой пробы деионированной водой в 5–10 раз. Установлено, что для большей достоверности идентификации и определения пестицидов требуется сравнение результатов анализа неразбавленной и разбавленной деионированной водой исследуемой пробы в 5–10 раз. В табл. 4 представлены результаты мониторинга природных вод Владимирской обл. (обнаруженные пестициды из 10 проанализированных вод). Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,1. Продолжительность анализа составила 10–15 мин.

Таким образом, предложен способ определения различных классов пестицидов в природных водах путем непосредственного электрораспыления в времяпролетный масс-спектрометр высокопропускной разрешенности. Установлено существенное влияние матрицы, снижающей интенсивность сигнала аналитов. В данном случае предложено использовать матричную градуировку для определения концентрации пестицидов или использование метода стандартной добавки для неразбавленных и разбавленных деионированной водой природных вод. Последний способ приводит к нивелированию матричного эффекта и получению более достоверных результатов анализа. Диапазон определяемого содержания аналитов составил 0,5–50 нг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,1, продолжительность анализа 10–15 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ozhan G., Ozden S., Alpertunga B. // *J. Environ. Sci. Health. Part B.* 2005. Vol. 40. P. 827.
2. Tuzimski T., Sobczynski J. // *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* 2009. Vol. 32. P. 1241.
3. Polati S., Bottaro M., Frascarolo P., Gosetti F., Gianotti V., Gennaro M.C. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 579. P. 146.
4. Zhou Q., Ding Y., Xiao J. // *Chromatographia.* 2007. Vol. 65. P. 25.
5. D'Archivio A.A., Fanelli M., Mazzeo P., Ruggieri F. // *Talanta.* 2007. Vol. 71. P. 25.
6. Амелин В.Г., Лаврухин Д.К., Третьяков А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 9. С. 908.
7. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 11. С. 1005.
8. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 5. С. 430.
9. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 1. С. 77.
10. Karg F.P.M. // *J. Chromatogr. A.* 1993. Vol. 634. P. 87.
11. Henriksen T., Svensmark B., Lindhardt B., Juhler R.K. // *Chemosphere.* 2001. Vol. 44. P. 1531.

12. Richardson S. D., Ternes T. A. // *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 4614.
13. Morlock G., Schwack W. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. Vol. 38. P. 586.
14. Краснова Т.А., Амелин В.Г. // *Вода: химия и экология.* 2013. № 11. С. 81.
15. Shrivastava K., Wu H-F // *J. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 42. P. 1637.
16. Зенкевич И.Г., Морозова Т.Е. // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 4. С. 369.

Поступила в редакцию 20.05.16

## DIRECT ANALYSIS OF NATURAL WATERS IN REAL TIME BY ELECTROSPRAY IONIZATION / QUADRUPOLE TIME-OF-FLIGHT HIGH-RESOLUTION MASS SPECTROMETRY. DETERMINATION OF PESTICIDES DIFFERENT CLASSES

V.G. Amelin\*, M.A. Saun'kina, A.M. Andoralov

(Vladimir State University named A.G. and N.G. Stoletovs; \*e-mail: amelinvg@mail.ru)

The possibility of direct determination of 36 pesticides (urea derivatives, triazines, triazoles, imidazoles, carbamates, triazinones, benzamides, pyridazinone, organophosphorus pesticides) by electrospray ionization / quadrupole-time of flight mass spectrometer high resolution in natural waters has been showed. A significant effect in the determination of the matrix of pesticides in natural waters, and proposed to use the standard addition method for their determination in undiluted and diluted in deionized water, the analyzed sample. Ranges defined analyte content is 0.5–50 ng / mL. The relative standard deviation of the test results does not exceed 0.1, the analysis time of 10–15 minutes.

**Key words:** direct electrospray ionization in real time, quadrupole time-of-flight mass spectrometry high-resolution, analysis of natural waters, pesticides.

**Сведения об авторах:** Амелин Василий Григорьевич – профессор кафедры химии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, профессор, докт. хим. наук (amelinvg@mail.ru); Сауныкина Мария Андреевна – аспирант кафедры химии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (79101870330@yandex.ru); Андоралов Александр Михайлович – аспирант кафедры химии Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (andoralov@gmail.com).