

УДК 543.06; 543.7.79

© Е. В. Шрейнер, О. А. Кельцьева, С. С. Гафт, Н. Г. Суходолов,  
В. Л. Рейнюк, М. Л. Александрова, Е. П. Подольская, 2020

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИАЗИНОНА ИЗ ВОДЫ

Проведено исследование степени экстракции инсектицида диазинона из водной матрицы на наночастицах оксидов титана, циркония и железа(III), полученных в ходе модифицированного золь-гель синтеза, в сравнении с коммерческим порошком  $\text{TiO}_2$  (P25). Степень извлечения диазинона для оксидов циркония и титана составила 86 и 77 % соответственно, для порошка  $\text{TiO}_2$  (P25) значение степени извлечения не превышало 46 %.

*Кл. сл.:* металл-аффинная экстракция, металл-оксидные сорбенты, оксид циркония, диазинон

### ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с усложнением задач, решаемых аналитической химией, все более востребованными становятся методы специфичной экстракции соединений из сложных матриц. К таким методам относится метод металл-аффинной хроматографии, реализуемый с использованием металл-аффинных сорбентов [1]. Этот метод основан на принципе Пирсона [2], согласно которому гетероатомы в молекуле органического соединения имеют специфическое сродство к ионам металлов, входящим в состав сорбента, что делает данный метод более селективным по сравнению с общепринятыми жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракциями. Так, ранее нами был предложен протокол металл-аффинной экстракции хлорсодержащего инсектицида дильдрин на монослоях стеарата никеля [3].

Одним из распространенных типов сорбентов, используемых в металл-аффинной хроматографии, являются металл-оксидные сорбенты (МОС), представляющие собой нанопорошки оксидов металлов [4]. На сегодняшний день металл-аффинная хроматография чаще всего используется в протеомных исследованиях, а именно в фосфопротеомике [5]. При этом практически отсутствует информация об исследованиях взаимодействия металл-аффинных сорбентов с другими фосфорорганическими соединениями, к которым относится широко применяемый и разнообразный класс пестицидов.

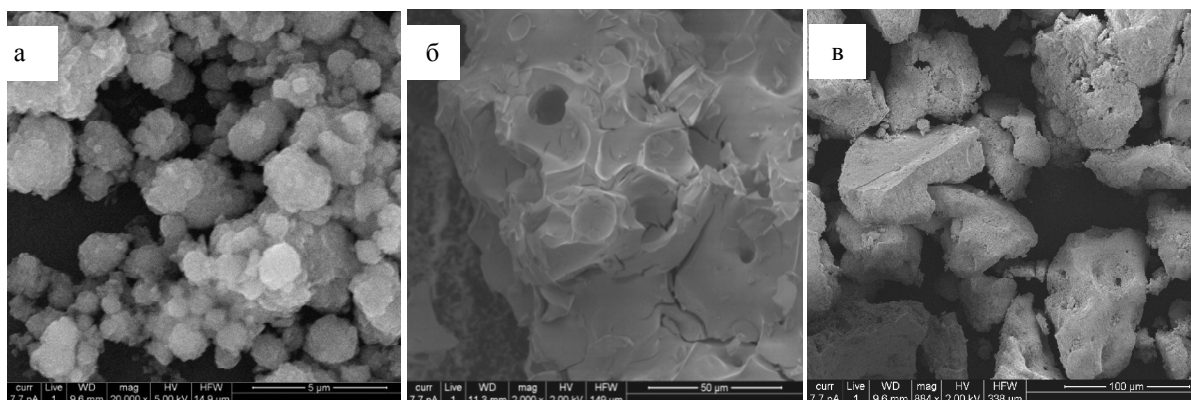
В качестве объекта для исследования был выбран инсектицид диазинон (О,О-диэтил-О-(2-изопропил-6-метил-пиримидин-4-ил) тиофосфат). Во-первых, диазинон широко используется в сель-

ском хозяйстве для борьбы с различными вредителями. В классификации Всемирной организации здравоохранения диазинон относят к инсектицидам среднего риска (класс II) с  $\text{LD}_{50}$  285 мг/кг. Кроме того, предварительная оценка опасности крупнейшим агентством по охране окружающей среды ЕРА на основе сбора данных о мониторинге пресноводных потоков, озер, различных резервуаров показала, что широкое использование данного инсектицида приводит к загрязнению поверхностных, сточных и грунтовых вод, включая питьевую воду [6]. Во-вторых, в молекуле диазинона содержится фосфорная группа, которая проявляет сродство к ионам таких металлов, как титан, цирконий и железо. В то же время структура диазинона отличается высокой устойчивостью и достаточно долго остается неизменной при попадании в различные среды [7].

Таким образом, целью данной работы было исследование возможности извлечения диазинона из водных образцов с помощью металл-оксидных сорбентов.

### МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКА

Ранее с помощью разработанного метода, основанного на модифицированном золь-гель способе соосаждения аморфного прекурсора с дальнейшим самораспространяющимся синтезом, индуцированным микроволновой термообработкой, нами были получены и охарактеризованы три наноксидных структуры (рис. 1, микрофотографии), являющиеся жесткими кислотами Льюиса: оксид титана, оксид циркония [8], оксид железа [9, 10]. На первом этапе нашей работы было проведено



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов оксида титана (а), оксида циркония (б) и оксида железа (в), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ Inspect SEM FEI (Thermo Fisher Scientific, США))

сравнение специфичности синтезированных оксидов (МОС) к диазину. Для сравнения четвертой фазой был выбран коммерчески доступный нанопорошок оксида титана  $\text{TiO}_2$  P25 (Sigma Aldrich), который часто используется для решения задач фосфопротеомики [11, 12].

Предварительная валидация методики включала в себя построение градуировочной зависимости концентрации раствора диазинона (5, 10, 15, 20, 30, 40 мкг/мл, вводимый объем 1 мкл) от площади хроматографического сигнала (ГХ-ПИД, Shimadzu GC-2010, Япония). Рассчитанное значение  $R^2$  составило 0.99 в диапазоне 0.05–0.1 мкг на колонку. Относительное стандартное отклонение (RSD) площади пика диазинона демонстрировало высокую точность и повторяемость метода ( $< 10\%$ ). LOD составил 5 мкг/мл на колонку, LOQ — 8 мкг/мл на колонку для стандартных растворов диазинона. Среднедневное относительное стандартное отклонение составляло 5%; междневное относительное стандартное отклонение составляло 10%. Число измерений  $n = 4$ .

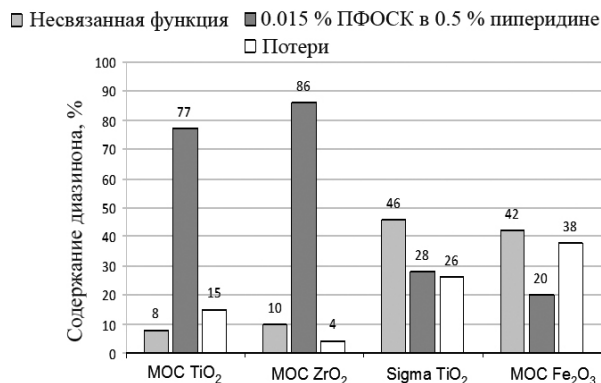
Растворимость диазинона в воде составляет 40 мкг/мл [13], поэтому для исследования возможности связывания диазинона сорбентом был выбран насыщенный раствор с концентрацией 40 мкг/мл.

Эксперимент ( $n = 4$ ) проводили в спиновых колонках Supelco (25 см  $\times$  4.6 мм, 5 мкм, 22 Å, Supelco, Bellefonte, USA). В качестве буфера для сорбции использовали 0.01 % раствор трифторуксусной кислоты (ТФУ) в воде. Раствор диазинона ( $C = 40$  мкг/мл) инкубировали с сорбентом (5 мг) в течение 20 мин в буфере для сорбции (рН 2.5; 25 °С). После отделения несвязанной фракции (здесь и в дальнейшем — центрифугирование

микроколонок 5000 г $\times$ м, 5 мин) сорбент промывали буфером для сорбции, затем проводили десорбцию в течение 5 мин 0.015 % раствором перфтороктансульфоновой кислоты (ПФОСК) в 0.5 % водном пиперидине [10]. Объем каждой фракции составлял 100 мкл. Полученные фракции анализировали с помощью метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором ГХ-ПИД (Shimadzu GC-2010, Япония), числовые результаты эксперимента были получены с использованием площадей пика аналита на хроматограмме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диаграмма извлечения диазинона из водной матрицы с помощью исследуемых сорбентов представлена на рис. 2.

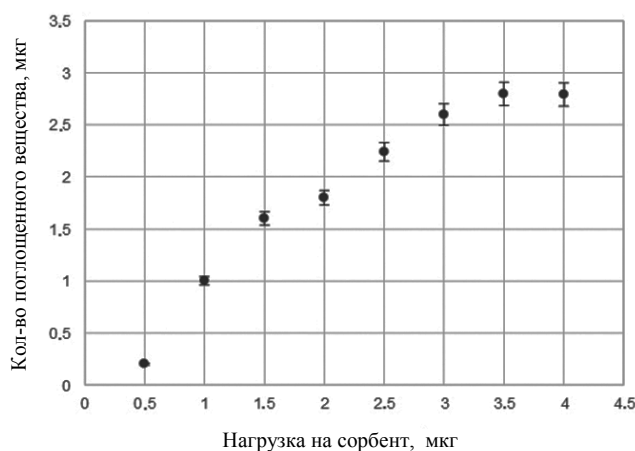


**Рис. 2.** Диаграмма извлечения диазинона из водной матрицы на металл-оксидных структурах

Согласно представленным диаграммам, наноксид железа(III) и коммерческий нанопорошок оксида титана показали наименьшую степень извлечения аналита — 20 и 28 %, при большом содержании аналита в проскоке — 42 и 46 % соответственно. Эти сорбенты показали небольшую емкость в отношении диазинона, и в то же время десорбция сорбентов не прошла полно и потери составили 38 и 26 %. Такие значения показывают неэффективность этих материалов как сорбентов для экстрагирования, а значит, МОС Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>P25 неперспективны для проведения экстракции диазинона из водной матрицы.

С другой стороны, МОС TiO<sub>2</sub> показал высокую способность к связыванию диазинона со степенью извлечения аналита 77 %, потери на сорбенте составили 15 %. Наилучшие результаты в проведенном эксперименте показала система наноксида циркония — потери на сорбенте были ниже 5 %, а степень извлечения достигла 86 %. Поэтому МОС ZrO<sub>2</sub> был выбран для дальнейшего исследования.

Для дальнейшего определения сорбционных свойств были выбраны различные концентрации диазинона в водной среде (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 мкг/мл). 100 мкл раствора инкубировали с равными массами нанодисперсного оксида циркония (5 мкг). Количественный анализ фракций после проведения сорбции, как и ранее, проводили методом ГХ-ПИД. Определив количество диазинона в несвязавшейся фракции и промывке, нашли зависимость количества диазинона на сорбенте. На рис. 3 представлена зависимость количества диазинона на сорбенте после промывки от начальной нагрузки диазинона на сорбент.

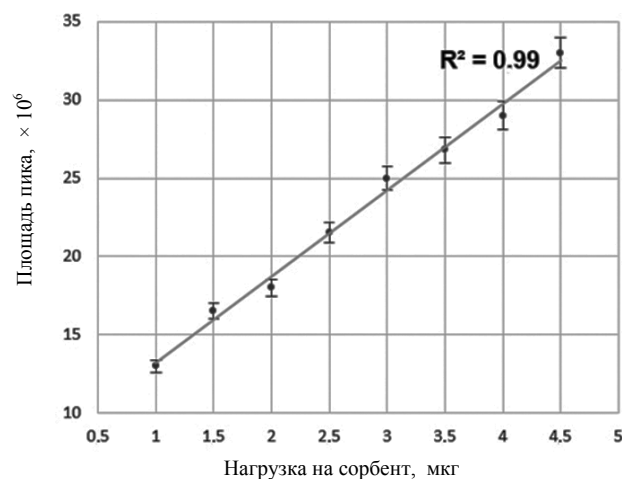


**Рис. 3.** Зависимость количества диазинона на сорбенте МОС ZrO<sub>2</sub> от нагрузки на сорбент

Как следует из представленных данных, при концентрации аналита от 30 до 40 мкг/мл расчетная сорбционная емкость сорбента на основе нанодисперсного оксида циркония для диазинона составляет 0.01 ммоль/мкг.

По результатам ранее проведенной валидации методики, концентрация диазинона 5 мкг/мл соответствует нижнему пределу обнаружения разработанной методики, т.е. качественному определению аналита в водных средах. Поэтому десорбцию диазинона проводили с сорбентов, инкубированных со следующими концентрациями диазинона: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 мкг/мл. Десорбцию проводили 0.015 % раствором ПФОСК в 0.5 % водном растворе пиперидина. На рис. 4 представлена зависимость площади хроматографического пика, полученного после анализа десорбированной фракции, от начального количества внесенного аналита на сорбент. Представленная зависимость укладывается в линейный динамический диапазон с R<sup>2</sup> = 0.99, что свидетельствует о применимости метода металл-оксидной хроматографии для количественного определения диазинона в воде.

Для оценки степени десорбции при различных количествах аналита на сорбенте была построена зависимость количества элюированного вещества от количества вещества во фракции, полученной после проведения сорбции. Зависимость имеет линейный вид  $A = 0.9756 B - 0.012$ ; R<sup>2</sup> = 0.90 (где A — количество десорбированного диазинона на 1 мг сорбента (мкг/мл), B — количество сорбированного диазинона в пересчете на 1 мл раствора (мкг/мл)).



**Рис. 4.** Зависимость площади хроматографического пика диазинона в растворе, полученном после проведения десорбции, от нагрузки диазинона на сорбент

## ВЫВОДЫ

Приведенный выше линейный вид зависимости десорбции позволяет сделать вывод о том, что разработанный метод выделения диазинона из водных сред с помощью нанодисперсного оксида циркония показывает воспроизводимые результаты во всем диапазоне выбранных концентраций.

Кроме того, высокая степень экстракции свидетельствует об эффективности предложенного элюента.

Таким образом, показано на примере диазинона, что полученные в ходе доступного и недорогого метода синтеза оксиды циркония и титана могут быть использованы для выделения фосфорсодержащих пестицидов из водных объектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhi-gang W., Nan L., Wen-zhi B., Ji-lin Z., Jia-zuan N. Development of the affinity materials for phosphorylated proteins/ peptides enrichment in phosphoproteomics analysis // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, is. 16. P. 8377–8392. DOI: 10.1021/acsami.5b01254
2. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85, is. 22. P. 3533–3539. DOI: 10.1021/ja00905a001
3. Shreyner E.V., Alexandrova M.L., Sukhodolov N.G., Selyutin A.A., Podolskaya E.P. Extraction of the insecticide dieldrin from water and biological samples by metal affinity chromatography // Mendeleev Communications. 2017. Vol. 27, is. 3. P. 304–306. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.05.030.
4. Yang D.S., Ding X.Y., Min H.P., Li B., Su M.X., Niu M.M., Di B., Yan F. Design and synthesis of an immobilized metal affinity chromatography and metal oxide affinity chromatography hybrid material for improved phosphopeptide enrichment // J Chromatogr. A. 2017. Vol. 1505. P. 56–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.05.025
5. Ruprecht B., Koch H., Medard G., Mundt M., Kuster B., Lemeer S. Comprehensive and reproducible phosphopeptide enrichment using iron immobilized metal ion affinity chromatography (Fe-IMAC) columns // Mol Cell Proteomics. 2015. Vol. 14, is. 1. P. 205–215. DOI: 10.1074/mcp.M114.043109
6. Garber K., Steeger Th. Problem formulation for the environmental fate and ecological risk, endangered species and drinking water assessments in support of the registration review of diazinon. USA EPA, 2008. 41 p. URL: [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/cleared\\_reviews/csr\\_PC-057801\\_26-Mar-08\\_a.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-057801_26-Mar-08_a.pdf)
7. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diazinon. US EPA, 2006. 138 p. URL:

[https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/red\\_PC-057801\\_31-Jul-06.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-057801_31-Jul-06.pdf)

8. Селютин А.А., Колоницкий П.Д., Суходолов Н.Г., Шрейнер Е.В., Краснов Н.В., Подольская Е.П. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония // Научное приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 115–122. URL: <http://iairas.ru/mag/2013/abst1.php#abst12>
9. Гладилович В.Д., Фёдорова А.В., Подольская Е.П. Металл-оксидный сорбент на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получение, изучение поверхностных и сорбционных свойств // Научное приборостроение. 2013. Т. 23, № 4. С. 63–65. URL: <http://iairas.ru/mag/2013/abst4.php#abst8>
10. Gladilovich V., Greifenhagen U., Sukhodolov N., Selyutin A., Singer D., Thieme D., Shirkin A., Bonitenko E., Majovsky P., Hoehenwarter W., Podolskaya E., Frolov A. Immobilized metal affinity chromatography on collapsed Langmuir-Blodgett iron(III) stearate films and iron(III) oxide nanoparticles for bottom-up phosphoproteomics // J. Chromatogr. A. 2016. Vol. 1443. P. 181–190. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.03.044
11. Jensen S.S., Larsen M.R. Evaluation of the impact of some experimental procedures on different phosphopeptide enrichment techniques // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2007. Vol. 21, is. 22. P. 3635–3645. DOI: 10.1002/rcm.3254
12. Fila J, Honys D. Enrichment techniques employed in phosphoproteomics // Amino Acids. 2012. Vol. 43, is. 3. P. 1025–1047. DOI: 10.1007/s00726-011-1111-z
13. Hornsby A.G., Wauchope R.D., Herner A.E. Pesticide properties in the environment. N.Y.: Springer-Verlag, 1996. 236 p.

**Институт токсикологии ФМБА России,  
Санкт-Петербург (Шрейнер Е.В., Кельцьева О.А.,  
Гафт С.С., Рейнюк В.Л., Александрова М.Л., Подольская Е.П.)**

**Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург (Кельцьева О.А., Суходолов Н.Г.,  
Подольская Е.П.)**

**Санкт-Петербургский государственный университет (Суходолов Н.Г.)**

Контакты: Кельцьева Ольга Александровна,  
keltcieva@gmail.com

Материал поступил в редакцию 20.04.2020

## EXTRACTION OF DIAZINON PESTICIDE FROM WATER BY METAL OXIDE SORBENTS

E. V. Shreiner<sup>1</sup>, O. A. Keltsieva<sup>1,2</sup>, S. S. Gaft<sup>1</sup>, N. G. Sukhodolov<sup>2,3</sup>,  
V. L. Reinyuk<sup>1</sup>, M. L. Alexandrova<sup>1</sup>, E. P. Podolskaya<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>The Institute of toxicology of Federal Medico-Biological Agency, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Institute for analytical instrumentation of RAS, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

The specificity of extraction of diazinon from water matrix on synthesized nanoparticles of titanium, zirconium, and iron(III) oxides were studied. Commercial powder TiO<sub>2</sub> (P25), widely used for the metal-affinity chromatography method, was selected as the fourth substance for comparison. In the same sorption conditions iron(III) oxides and TiO<sub>2</sub> (P25) showed the lowest value of analyte extraction — 20 % and 28 %. The extraction rate of diazinon on titanium oxide particles was 77 %. The best result was shown on the zirconium oxide, the extraction rate reached 86 %. Diazinon extraction with zirconium oxide nanoparticles shown reproducible results over the entire range of selected concentrations. The efficiency of 0.015 % perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) solution in 0.5 % aqueous piperidine as eluent was also shown.

**Keywords:** metal-affinity extraction, metal-oxide sorbents, zirconium oxide, diazinon

### REFERENCES

- Zhi-gang W., Nan L., Wen-zhi B., Ji-lin Z., Jia-zuan N. Development of the affinity materials for phosphorylated proteins/ peptides enrichment in phosphoproteomics analysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, is. 16, pp. 8377–8392. DOI: 10.1021/acsami.5b01254
- Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. *J. Amer. Chem. SOC.*, 1963, vol. 85, is. 22, pp. 3533–3539. DOI: 10.1021/ja00905a001
- Shreiner E.V., Alexandrova M.L., Sukhodolov N.G., Selyutin A.A., Podolskaya E.P. Extraction of the insecticide dieldrin from water and biological samples by metal affinity chromatography. *Mendeleev Communications*, 2017, vol. 27, is. 3, pp. 304–306. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.05.030.
- Yang D.S., Ding X.Y., Min H.P., Li B., Su M.X., Niu M.M., Di B., Yan F. Design and synthesis of an immobilized metal affinity chromatography and metal oxide affinity chromatography hybrid material for improved phosphopeptide enrichment. *J Chromatogr. A*, 2017, vol. 1505, pp. 56–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.05.025
- Ruprecht B., Koch H., Medard G., Mundt M., Kuster B., Lemeer S. Comprehensive and reproducible phosphopeptide enrichment using iron immobilized metal ion affinity chromatography (Fe-IMAC) columns. *Mol Cell Proteomics*, 2015, vol. 14, is. 1, pp. 205–215. DOI: 10.1074/mcp.M114.043109
- Garber K., Steeger Th. *Problem formulation for the environmental fate and ecological risk, endangered species and drinking water assessments in support of the registration review of diazinon*. USA EPA, 2008. 41 p. URL: [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/cleared\\_re](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-057801_26-Mar-08_a.pdf)
- Reregistration Eligibility Decision (RED) for Diazinon*. US EPA, 2006. 138 p. URL: [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/red\\_PC-057801\\_31-Jul-06.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-057801_31-Jul-06.pdf)
- Selyutin A.A., Kolonitskiy P.D., Sukhodolov N.G., Shreiner E.V., Krasnov N.V., Podolskaya E.P. [Synthesis and characterization of nanoregular sorbents based on zirconium oxide]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no. 1, pp. 115–122. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/en/mag/2013/abst1.php#abst12>
- Gladilovich V.D., Fedorova A.V., Podolskaya E.P. [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based metal-oxide sorbent. Synthesis, study of surface and sorption properties]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no. 4, pp. 63–65. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/en/mag/2013/abst4.php#abst8>
- Gladilovich V., Greifenhagen U., Sukhodolov N., Selyutin A., Singer D., Thieme D., Shirkin A., Bonitenko E., Majovsky P., Hoehenwarter W., Podolskaya E., Frolov A. Immobilized metal affinity chromatography on collapsed Langmuir-Blodgett iron(III) stearate films and iron(III) oxide nanoparticles for bottom-up phosphoproteomics. *J. Chromatogr. A*, 2016, vol. 1443, pp. 181–190. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.03.044
- Jensen S.S., Larsen M.R. Evaluation of the impact of some experimental procedures on different phosphopeptide enrichment techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2007, vol. 21, is. 22, pp. 3635–3645. DOI: 10.1002/rcm.3254
- Fila J, Honys D. Enrichment techniques employed in

phosphoproteomics. *Amino Acids*, 2012, vol. 43, is. 3, pp. 1025–1047. DOI: 10.1007/s00726-011-1111-z

13. Hornsby A.G., Wauchope R.D., Herner A.E. Pesticide properties in the environment. N.Y.: Springer-Verlag, 1996. 236 p.

Contacts: *Keltsieva Olga Aleksandrovna*,  
keltcieva@gmail.com

Article received by the editorial office on 20.04.2020