

## Oldószer- és reagens-szennyezők zavaró hatása a klórozott szénhidrogénszer maradványok meghatározásánál\*

DRASKOVICS IMELDA, MÁRTON ATTILA FERENC,\*\*  
KULCSÁR FERENC

MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest

Érkezett: 1977. augusztus 1.

A peszticidek egyre növekvő számban, mennyiségben és alkalmazási területen történő felhasználása szükségszerűen az előírt szermaradék határértékek csökkentéséhez vezet (1). Az élelmiszerek minőségével kapcsolatos követelmények fokozódása, valamint az egyes országokban már most rendkívül alacsonyan megállapított maradványszintek szükségessé teszik az élelmiszeripari készítmények vizsgálati módszereinek tökéletesítését, a szermaradványok meghatározására szolgáló egyre érzékenyebb módszerek felkutatását.

Az érzékenyebb vizsgálati módszerek megnövelik az analitikai eljárások során használt oldószerekkel, vegyszerekkel szemben támasztott minőségi követelményeket. Minden oldószert, vegyszert, valójában bármely, az analízishez használt anyagot szisztematikusan ellenőrizni kell szennyezőkre nézve, amelyek az analitikai profilt zavarhatják. A szennyezés zavaró hatása a legkülönbözőbb detektálási módoknál érvényesülhet: az elektronbefogós detektálási mód érzékeny lehet bármely, az injektált közegben jelenlevő elektronbefogó anyagra, akár peszticid karakterű az, akár nem. Gyakran idegen anyagok olyan kromatográfiás csúcsokat adnak, melyek – még 2–3 különböző kolonnán is – pontosan megegyeznek bizonyos peszticidek retenciós karakterisztikájával.

A szermaradványszint meghatározási eljárást előkészítő műveletekben általában szerepel, néha több alkalommal is, a bepárlás. Ennek során nemcsak a vizsgálandó szermaradványra nézve töményedik az oldat, hanem az oldószerek és reagensok kevésbé illó szennyezéseire nézve is, mégpedig olyan mértékben, hogy a feldúsított idegen szennyezők elérhetik, vagy meghaladhatják az amúgy is csak  $\mu$ a vagy ng nagyságrendben jelenlevő szermaradványok mennyiségét.

Az újonnan kidolgozott szermaradvány vizsgálati eljárások általában előírják az oldószerek és reagensok előzetes tisztítását (desztilláció üvegekészülékben, az oszlopok előmosása) (2, 3). Nagy gondot kell fordítani az analízis során használt eszközök és segédeszközök (szűrőpapír, vatta, extraháló hüvelyek, üvegszűrők) tisztaságára is, különben számolnunk kell az ezekből származó szennyezők interferáló hatásával (4).

Jelen dolgozatban az AOAC módszer (2) alkalmazásához szükséges oldószerek és kromatográfiás oszloptöltetek fenti szempontok szerinti minőségi ellenőrzésének eredményeit írjuk le.

\* A MÉM Állategészségügyi és Élelmiszerhigiéniai Főosztálya és a MTA Központi Kémiai Kutatóintézete által 1977. március 16–17-én rendezett tudományos szimpóziumon elhangzott előadás felhasználásával Szerk.)

\*\* MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest

## Kísérleti rész

### Anyagok

**Oldószerek:** Petroléter 40–70 °C (CARLO ERBA)  
n-Hexán a. t. (REANAL)  
Dietiléter a. t. (REANAL)  
Aceton a. t. (REANAL)  
Metanol a. t. (REANAL)

**Szorbensek:** Florisil 60–100 mesh (VARIAN)  
Florisil 60–100 mesh (MERCK)  
Florisil 60–100 mesh (REANAL)

### Minták készítése

Minden ellenőrzött oldószerből 1000 cm<sup>3</sup>-t pároltunk be, ha lehetséges volt *Kunderna*–*Danish* készüléken, ha nem, úgy Rotadesten vagy tüskés kolonnával ellátott üvegekészüléken. A bepárlási maradékot felvettük, 1,00 cm<sup>3</sup> tisztított n-hexánban. Ebből az oldatból vittünk fel vékonyréteg-kromatográfias lemezekre. Gázkromatogramokat az előbbi oldatból tisztított n-hexánnal készült tízszeres hígítású oldatból vettünk fel.

A felsorolt szorbensekből az AOAC módszer (2) szerint elkészítettük az oszlopokat és 200 cm<sup>3</sup>, 6% étert tartalmazó petroléterrel eluáltuk, amely eluens tisztított oldószerekből készült. A lecspegó eluátumot összegyűjtöttük és *Kunderna*–*Danish* készüléken bepároltuk. A bepárlási maradékot felvettük 1,00 cm<sup>3</sup> tisztított n-hexánban. Ebből az oldatból vittünk fel vékonyréteggromatográfias lemezekre. Gázkromatogramokat az előbbi oldatból tisztított n-hexánnal készült tízszeres hígítású oldatból vettünk fel. Reagens „vak-próba”: AOAC módszer (2) szerint készített üres minta a. lt. minőségű, tisztítatlan oldószerekkel és reagensekkel.

### Vékonyréteggromatográfia

#### I. módszer (2)

Lemez: semleges alumínium-oxid G (MERCK)

Rétegvastagság: 0,200 mm

Lemez aktiválása: 30 perc, 80 °C

Futtató: n-heptán

Előhívás:

1. Spray: 0,100 g ezüstnitrátot oldjunk fel 1 cm<sup>3</sup> vízben, adjunk hozzá 20 cm<sup>3</sup> 2-fenoxi-etanol, majd hígítsuk 200 cm<sup>3</sup>-re acetonnal és adjunk hozzá egy kis csepp hidrogénperoxidot.
2. Bepermetezés után exponálás kvarclámpával szűrő nélkül 20 perc.

#### II. módszer (5) (fordított fázisú futtatás)

Lemez: 0,25% ezüstnitrátot tartalmazó semleges alumínium-oxid G (MERCK)

Rétegvastagság: 0,200 mm

Lemez aktiválása: 30 perc, 80 °C

Impregnálás: 8% paraffinolajat tartalmazó tisztított petroléterrel

Futtató: acetonitril: aceton: metanol: víz (40:18:40:2) paraffinolajjal telítve

Előhívás: exponálás kvarclámpával szűrő nélkül 20 perc.

### Gázkromatográfia

Készülék: Varian Aerograph 2100

Detektor: <sup>3</sup>H-ECD, 250 mC, 90 V d.c.

Kolonna: 2% NPGS/Gas Chrom Q 80 – 100 mesh

2 mm I.D., 180 cm pyrex

Kolonna hőmérséklet: 190 °C

Detektor hőmérséklet: 200 °C

Injektor hőmérséklet: 210 °C

Vivőgáz: nagy tisztaságú nitrogén, 50 cm<sup>3</sup>/min.

Érzékenység:  $2 \times 10^{-10}$  amps/mV

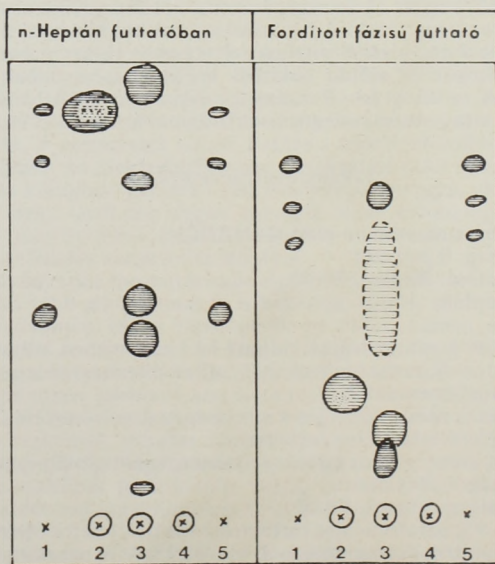
Papírsebesség: 0,2 cm /min

Írószerkezet teljes skálakitérése: 1 mV

Az oldószerek bepárlási maradékai, az oszlopkromatográfiás szorbensekről nyert eluátumok, valamint a reagens „vak-próba” vékonyrétegekromatogramjai az 1., 4. és 6. ábrákon; ugyanezen minták gázkromatogramjai pedig a 2., 3., 5. és 7. ábrákon láthatók.

A zavaró interferenciákat  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT és ,p,p'-DDE összehasonlító standard oldatok kromatografálásával vizsgáltuk. Ezek sorrendje növekvő R<sub>f</sub> érték szerint az I. futtatóban:  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDE; a II. futtatóban: p,p'-DDE, p,p'-DDT,  $\gamma$ -HCH.

A gázkromatogramokon nyilak jelölik a  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE és ,p,p'-DDT helyét, a felsorolás szerint növekvő retenció idővel.



1. ábra. Oldószerek bepárlási maradékainak vékonyrétegekromatogramjai.

Felvitel: 1. 0,25  $\mu$ g  $\gamma$ -HCH; 0,05  $\mu$ g DDT; 0,05  $\mu$ g DDE

2. petroleter

3. n-hexán

4. dietiléter

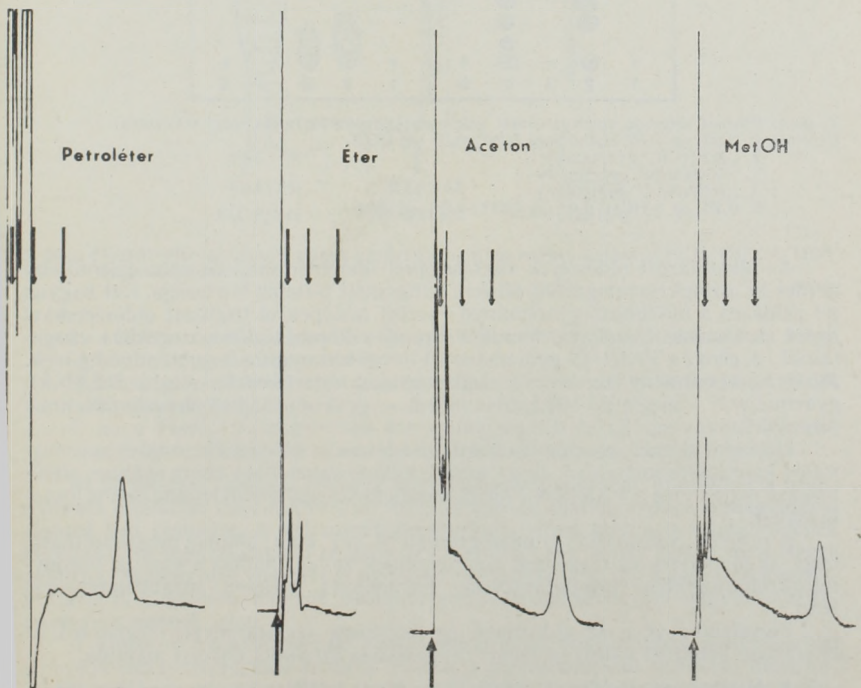
5. 0,25  $\mu$ g  $\gamma$ -HCH; 0,05  $\mu$ g DDT; 0,05  $\mu$ g DDE

Az alkalmazott oldószerek esetében a zavaró momentumok feltárására és ki-küszöbölésére vizsgáltuk a desztillációs maradék analitikai viselkedését. Vizsgálataink arra az eredményre vezettek, hogy az extrahálószerként széles körben alkalmazott petroléter, ill. n-hexána. It. a szerves klórvegyületek maradványainak vékonyréteg- ill. gázkromatográfiás meghatározására nem alkalmas előzetes tisztítás nélkül.

Mint az 1. ábrán látható, az I. futtatószer alkalmazásánál a petroléter szennyezői a DDE-vel és részben a DDT-vel interferálnak, míg fordított fázisú futtatás esetén (II. futtatószer) interferenciát az említett két klórvegyülettel, de még a  $\gamma$ -HCH-val sem mutatnak. A fordított fázisú futtatásban a poliklórozott bifenilek (PCB-k) Rf érték tartományában jelenik meg a szennyező anyagok foltja.

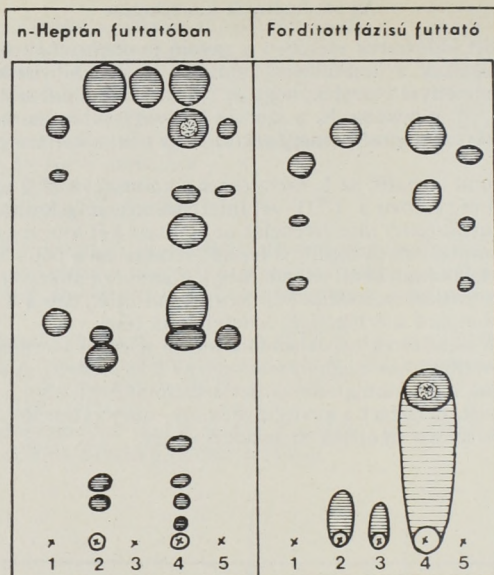
Az n-hexán bepárlási maradéka (1. ábra) mind az I., mind a II. futtatószerben mindhárom standard kiértékelését lehetetlenné teszi.

Az egyes a. It. oldószerek bepárlási maradékai jelentős mértékű interferenciát okoznak a gázkromatográfiás meghatározásnál is (2. és 3. ábra). A szennyező anyagok csúcsai átfogják a kromatogramnak azt a tartományát, ahol a vizsgált peszticidek is megjelennek, másrészt a kevésbé illékony, nagy retenciós idejű szennyező komponensek feleslegesen nyújtják az analízis idejét.



ábra. Oldószerek bepárlási maradékainak gázkromatogramjai

3. ábra. Oldószerek bepárlási maradékainak gázkromatogramjai



4. ábra. Florisil töltetek szennyezőinek vékonyrétegekromatográfiás meghatározása  
 Felvitel: 1. 0,25  $\mu\text{g}$   $\gamma$ -HCH; 0,05  $\mu\text{g}$  DDT; 0,05  $\mu\text{g}$  DDE  
 2. „MERCK” gyártmány  
 3. „VARIAN” gyártmány  
 4. „REANAL” gyártmány  
 5. 0,25  $\mu\text{g}$   $\gamma$ -HCH; 0,05  $\mu\text{g}$  DDT; 0,05  $\mu\text{g}$  DDE

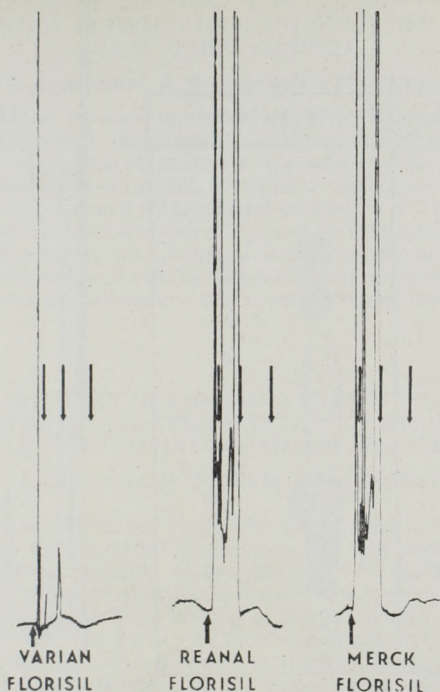
Az alkalmazott oldószerek tisztaságával összemérhető, sőt néha jelentősebb kérdés az oszlopkromatográfiás célokra felhasznált töltetek tisztasága. Ezt nagyon jól példázza a különböző gyártmányú Florisil oszlopokról tisztított oldószerekkel nyert eluátumok vizsgálata. Mindkét típusú vékonyrétegekromatográfiás vizsgálatnál (4. ábra) a VARIAN gyártmányú Florisil bizonyult a legjobb minőségűnek. MERCK készítmény esetén már tapasztalható interferencia, míg a REANAL gyártmányú – megfelelő előkészítés nélkül – gyakorlatilag alkalmazhatatlannak bizonyult.

Hasonló módon jelentős mértékű interferencia tapasztalható gázkromatográfiás kiértékelés során is (5. ábra), azzal a különbséggel, hogy tiszta oldószerek alkalmazása esetén még a VARIAN Florisil peszticid-jellegű szennyezőanyagai is kimutathatók.

A reagens „vak-próba” kromatogramjai (6. és 7. ábra) alapján megállapítható, hogy az oldószerek és reagensek szennyezőinek zavaró hatása a gáz- és vékonyrétegekromatográfiás meghatározások eredményét teljesen megbízhatatlanná teszi.

Figyelembe véve az oldószerek és reagensek szermaradványmeghatározási eljárásban betöltött fontos szerepét, tisztításukra az alábbi eljárást ajánljuk:

1. Minden egyes oldószerek esetében – ha ez lehetséges – savas-lúgos mosás (vagy ennek megfelelő művelet), majd ezt követően nagy tányérszámú kolonnán frakcionált desztilláció;

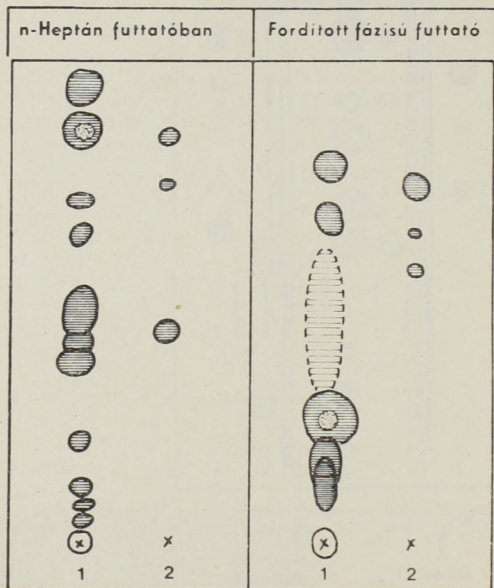


5. ábra. Florisil töltetek szennyezőinek gázkromatográfiás zavaró hatása  $\gamma$ -HCH, DDE és DDT meghatározásánál

2. a tisztított oldószer gáz- ill. vékonyrétegekromatográfiás ellenőrzése az interferáló komponensekre nézve;
3. az előzetesen 600 C°-on 24 órán át izzított Florisil mosása kromatográfiásan tiszta eluenssel;
4. ha a Florisil szorbens csak kis mennyiségben tartalmaz zavaró komponenseket, akkor poláros eluenssel történő előzetes tisztítás is elégséges.

Az analízishez használt anyagok szennyezéseiből származó interferencia jelenségekkel általában csak a klórozott szénhidrogének maradványainak meghatározásánál kell számolni. A vékonyrétegekromatográfiában klórozott szénhidrogének kimutatására legérzékenyebb reagens az ezüstnitrát (6), amely sajnos nem eléggé szelektív. Számos más vegyület is sikeresen előhívható vele, így a vegyszerek szennyezései is, különösen, ha azok a kimutatandó szermaradványnál nagyobb mennyiségben vannak jelen.

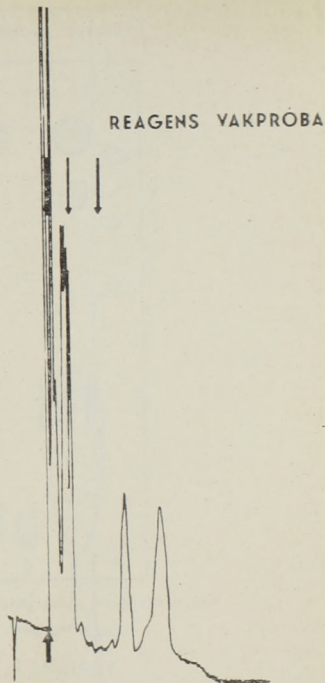
A klórozott szénhidrogének gázkromatográfiás vizsgálatában széles körben elterjedt elektronbefogásos detektor (ECD) a legérzékenyebb szelektív detektor. Szelektivitása azonban analitikai szempontból előnytelenül viszonylag széles spektrumú, amennyiben minden elektrofil komponensre kiterjed. Mivel a fajlagos jel-nagyság nemcsak az elektrofil molekularészek számával, hanem a molekulaszer-



6. ábra. Reagens „vakpróba” vékonyrétegekromatogramjai nem tisztított a. t. oldószerek alkalmazása esetén

Felvitel: 1. „reagens vak” minta

2. 0,25  $\mu\text{g}$   $\gamma$ -HCH; 0,05  $\mu\text{g}$  DDT; 0,05  $\mu\text{g}$  DDE



7. ábra. Reagens „vakpróba” gázkromatogramja nem tisztított a. t. oldószerek alkalmazása esetén

kezettel is összefüggésben van, kedvezőtlen esetben a vizsgált peszticiddel együtt eluálódó, de esetleg kisebb mennyiségben jelenlevő szennyezők is azonos nagyságú jelet eredményezhetnek. A foszforsavészter maradványok elemzésére használt lángfotométer, ill. alkáli lángionizációs detektoroknál ilyen probléma nem jelentkezik, mert ezek nagyon szelektívek a vizsgált heteroatomra és kisebb érzékenyséigük, mint az ECD. Ha azonban egyes foszforsavészterek meghatározására elektronbefogásos detektort kívánunk alkalmazni, akkor a fent említett okok miatt az analízishez használt anyagokkal szemben ugyanilyen szigorú minőségi követelményeket kell támasztanunk.

#### IRODALOM

- (1) Report of the Eight Session of the Codex Committee on Pesticide Residues, Alinorm 76/24, The Hague, 3–8 March, 1975.
- (2) „Official Methods of Analysis” 12th Edit., Assoc. Offic. Anal. Chem., Washington D. C., 1975.
- (3) U. S. Food and Drug Administration, Pesticide Analytical Manual, Washington D. C., 1970.
- (4) Langner, H. J., Teufel, U.: Fleischwirtschaft, 56, 1317, 1976.
- (5) Ismail, R. J., Bonner F. L.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 57, 1026, 1974.
- (6) Kovács, M. F.: J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 46, 884, 1963.

# МЕШАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЯ И РЕАГЕНТ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНОГО КОЛИЧЕСТВА ХЛОРИРОВАННОГО УГЛЕВОДОРОДА

*и. Драшкович, А. Ф. Мартон и К. Кулчар*

Авторы проводили газохроматографические исследования с целью обнаружения интерференции мешающих определению остатков хлорированного углеводорода. Исследовали действие примесей растворителя применяемого для экстрагирования образцов, а также и сорбентов применяемых для колонной хроматографической очистки при оценке  $\gamma$ -HCH, *p,p'*-ДДТ. Установили, что для подготовки образцов определению вышеупомянутого остаточного количества пестицидов не применим ни растворитель а. 4. качества, ни сорбенты без предварительной очистки. Разработали предложение для очистки веществ применяемых при анализе и для проверки эффективности очистки.

## INTERFERING EFFECT OF CONTAMINANTS OF SOLVENTS AND REAGENTS AT THE DETERMINATION OF RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBON PESTICIDES

*I. Draskovics, A. F. Márton and F. Kulcsár*

Investigations were carried out by gas chromatography and thin layer chromatography to clear up the effects interfering with the determination of residues of chlorinated hydrocarbon pesticide agents, the effect of contaminants present in the solvents used for the extraction and in the sorbents applied for the purification by column chromatography of the samples on the evaluation of their contents of  $\gamma$ -HCH, *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE. It was found that neither the solvents of analytical grade nor the sorbents can be used without previous purification for the pretreatment of samples in which the mentioned agent residues are to be determined. Suggestions are made for the purification of substances applied in the analysis and for checking the efficiency of purification.

## STÖRENDE WIRKUNG DER VERUNREINIGUNGEN VON LÖSUNGSMITTELN UND REAGENZIEN BEI DER BESTIMMUNG VON RÜCKSTÄNDEN VON CHLORIERTE WASSERSTOFFE ENTHALTENDEN MITTELN

*I. Draskovics, A. F. Márton und F. Kulcsár*

Es wurden gaschromatischen und dünn-schichtchromatographische Untersuchungen unternommen, um die die Bestimmung von chlorierte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Mittelrückständen Störwirkungen aufzuklären. Dabei wurde die Wirkung der Verunreinigungen der zur Extraktion der Muster benützten Lösungsmittel sowie der zur säulenchromatographischen Reinigung verwendeten Sorbenzien auf die Auswertung von  $\gamma$ -HCH, *p,p'*-DDT und *p,p'*-DDE studiert. Es wurde festgestellt, dass weder die analysenreinen Lösungsmittel, noch die Sorbenzien ohne vorangehende Reinigung zur Vorbereitung der zur Bestimmung der erwähnten Mittelrückständen dienenden Muster geeignet sind. Ein Vorschlag zur Reinigung der zur Analyse verwendeten Substanzen und zur Kontrolle des Wirkungsgrades der Reinigung gemacht.