

## Tiokarbamát-maradványok gáz – folyadék kromatográfiás meghatározása

EKLER ZSIGMOND, MÁRTON ATTILA FERENC,  
DUTKA FERENC

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, H-1525 Budapest

Érkezett: 1983. február 18.

Tiokarbamát-maradványok meghatározása a peszticidanalitikustól az átlagosnál magasabb fokú figyelmet és jártasságot igényel, mégpedig nem a technika-lag megfelelő detektáló rendszerek hiányából eredően, hanem a tiokarbamátok más peszticidektől eltérő kezelhetőségének következményeként. A kromatográfiás eljárások közül a vékonyréteg kromatográfia (VRK) egyszerűsége és egyedülállóan alacsony költségigénye mellett kielégítő pontosságú szemikvantitatív eredményeket szolgáltató határérték módszer (1). A kvantitatív eredményeket adó gáz-folyadék kromatográfia (GLC) döntő vizsgálati eljárások eszköze. Bár a legkisebb kimutatható mennyiség nagyságrendekkel kisebb a VRK-val elérhetőnél, az analitika-i eredmények megerősítése érdekében a két módszer együttes alkalmazására van szükség.

A GLC meghatározásoknál a tiokarbamátok alacsony termostabilitása okoz nehézséget, ami kiküszöbölhető hőre kevésbé érzékeny származékok (2, 3) készítésével, vagy a kísérleti körülmények (kolonna, hőmérséklet) gondos megválasztásával.

Széles körben használt tiokarbamát herbicidek:

EPTC	S-etil-N,N-di-n-propil-tiokarbamát,
butilát	S-etil-N,N-diizobutil-tiokarbamát,
pebulát	S-propil-N-butil-N-etil-tiokarbamát,
molinát	S-etil-N,N-hexametilén-tiokarbamát,
cikloát	S-etil-N-etil-N-ciklohexil-tiokarbamát.

Az EPTC, butilát és pebulát N- és S-atomjához részben azonos, részben hasonló csoportok kapcsolódnak, így egymás melletti kimutatásuk további nehézséget jelent. A meghatározás megbízhatósága esetenként növelhető különböző típusú specifikus detektorok (1. táblázat) kombinált használatával. E célból alkáli lángionizációs, lángfotometriás és elektronbefogásos detektort alkalmaztak gyümölcs- és zöldségfélék karbamát és tiokarbamát szennyezőinek egymás melletti azonosítására és mennyiségi meghatározására (4). A foszfor- és nitrogénszelektív alkáli lángionizációs detektor (PN-AFID) (5) mind a karbamátok, mind a tiokarbamátok, a lángfotometriás (FPD) kén üzemmódban a tiokarbamátok, az elektronbefogásos (ECD) pedig a halogéntartalmú szermaradékok azonosítására szolgált. Ez utóbbi módszerrel a jó szelektivitás mellett 0,01 mg/kg kimutathatósági határ volt elérhető. (A tiokarbamát herbicidekre hazánkban jelenleg engedélyezett maximális hatóanyag-maradék: 0,05–0,1 mg/kg (6).]

Gáz–folyadék kromatográfiai detektorok elem- és csoportszelektivitása (5)

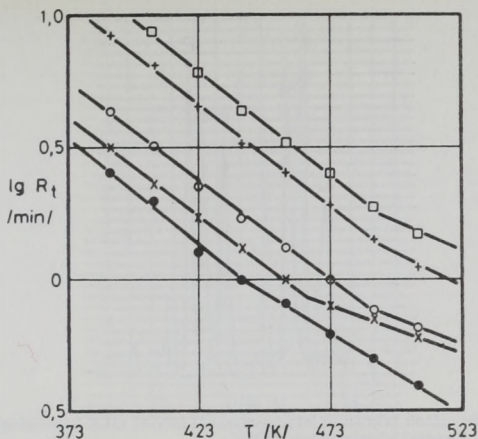
Detektor	Szelektivitás	Minimális detektálható mennyiség
Lángionizációs .....	P, N	pg
Elektromos vezetőképességi .....	N, S, Cl	ng
Lángfotometriás .....	P, S	ng
Elektronbefogásos .....	P, J, Br, Cl, NO <sub>2</sub> stb.	pg

Tiokarbamát herbicidek GLC meghatározására jelenleg az alkáli lángionizációs és az elektromos vezetőképességi [Coulson (7; 8)] specifikus detektorok használata legelterjedtebb. Rutinvizsgálatok elvégzésére általában a Coulson vezetőképességi cellát javasolja a szakirodalom (9, 10); érzékenysége a N-vegyületekre közel azonos az alkáli lángionizációséval, de szelektivitása jobb. A PN-AFID nitrogén üzemmódban a foszforvegyületeket is kimutatja, mintegy tízszer nagyobb érzékenységgel, mint a nitrogéntartalmúakat. Alkalmazása a vezetőképességénél gondosabb kísérleti munkát igényel: a hidrogénáramban bekövetkező néhány század cm<sup>3</sup>/perc változás már jelentős érzékenységváltozást okoz; a specifikus detektálást eredményező alkálisó gyöngy esetleges beszenyeződése – ami természetesen eredetű minták elemzésekor könnyen előfordulhat – pedig olyan mértékben leronthatja az érzékenységet, hogy további vizsgálatok csak a gyöngy kiszerelese és tisztítása után végezhetőek. Ezért gondos mintaelőkészítés (tisztítás) és termotabilis GLC oszloptöltet használata szükséges. Ugyanakkor a PN-AFID-dal elérhető kimutathatósági határ pg, míg a Coulson vezetőképességi cellával ng (1. táblázat).

Vizsgálataink elsődleges célja alacsony kimutathatósági határ elérése volt, így az PN-AFID-et választottuk. A fenti öt tiokarbamát herbicid egymás melletti meghatározásának lehetőségeit vizsgáltuk standard oldatok alkalmazásával. Tanulmányoztuk a gáz–folyadék kromatográf érzékenységét és szelektivitását, alkalmas eljárást dolgoztunk ki biológiai és környezeti minták tiokarbamát-tartalmának kimutatására.

### Meghatározási körülmények

Kromatográf típusa:	Perkin Elmer F 22
Detektor:	PN-AFID (elektr. fűtött Rb-szilikát gyöngy)
Kolonna méretei:	1 m × 6 mm × 1,8 mm
Töltet:	3% OV 17 150–180 μm (80–100 mesh) Gas Chrom Q
Injektor hőmérséklet:	493 K
Kolonna hőmérséklet (hőm. programmal):	413–473 K
Detektor hőmérséklet:	523 K
Nitrogén (vívógáz) áramlási sebesség:	30 cm <sup>3</sup> /perc
Hidrogén áramlási sebesség:	5 cm <sup>3</sup> /perc
Levegő áramlási sebesség:	300 cm <sup>3</sup> /perc



1. ábra  
Tiokarbamátok retenciósi idejének hőmérsékletfüggése  
● = EPTC; X = butilát; o = pebulát;  
+ = molinát; □ = cikloát

## Kísérleti eredmények és értékelésük

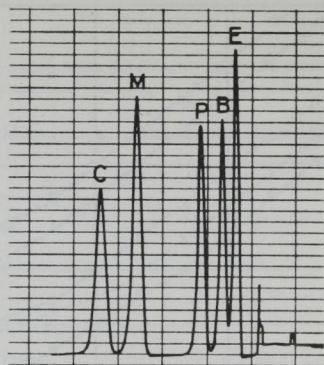
### Standard oldatokkal végzett vizsgálatok

A tiokarbamátok retenciósi idejének hőmérsékletfüggése (1. ábra) alapján valamennyi vizsgált tiokarbamát egymás melletti meghatározása állandó hőmérsékleten nem kielégítő pontosságú. Az EPTC, butilát és pebulát 413–423 K-en jól kiértékelhető, a molinát és cikloát széles, elhúzódnó csúcsot ad, így utóbbiak meghatározásához az oszlop hőmérsékletét 433 K fölé kell emelni. Az EPTC és a butilát retenciósi ideje viszont 423 K-nél magasabb hőmérsékleten már csak kis mértékben tér el, így mennyiségi kiértékelésük bizonytalanra válik. Ennek megfelelően a vegyületek egymás melletti meghatározásához hőmérsékletprogram alkalmazása szükséges. A fent leírt kísérleti körülmények között 413 K-ről induló, a kolonna hőmérsékletét percenként 3 K-nel emelő program (2. ábra) a legmegfelelőbb. A legkisebb kimutatható mennyiség cikloátra 0,5 ng, a többi herbicidre ennél kisebb. A kimutathatóságnak a nagy érzékenységeknél fellépő intenzív alapvonal-emelkedés szab határt.

0,5 ng-nál kisebb mennyiségek esetén ugyanazt a mintát 420 és 438 K-en vizsgálva, az első kromatogramról az EPTC, a butilát és pebulát, a másodikról a molinát és cikloát határozható meg. Az így elért kimutathatósági határ 10 pg. A csúcs alatti terület a 0,01–100 ng tartományban igen jó korrelációval lineárisnak adódott valamennyi vizsgált tiokarbamát herbicidre (3. ábra).

### Növényi eredetű minták EPTC-tartalmának meghatározása

A feltárás (csemege kukorica, kukoricaliszt) és az extraktum tisztítása a VRK-s maradványanalízisre (11) leírt módon történt. Max. 10 g minta feldolgozásakor mindössze egy koextraktum-csúcs (4. ábra) jelent meg a kromatogramon. A kivonat tisztítására használt oszlop kapacitása nagyobb mennyiség esetén nem elegendő; előfordult, hogy a vizsgált herbicid a GLC meghatározás során nem vált



2. ábra

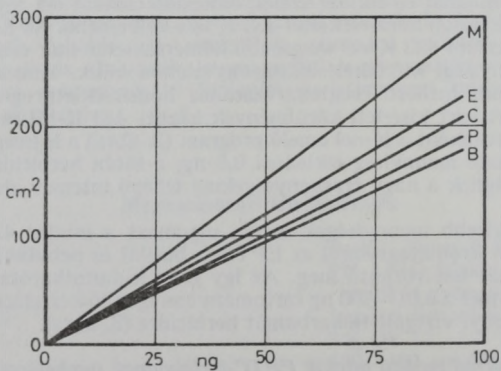
Tiokarbamatok hőmérsékletprogrammal felvett GLC kromatogramja

Kezdeti hőmérséklet: 413 K

Hőmérséklet emelkedés: 3 K/perc

B = butilát; C = cikloát; E = EPTC; M = molinát;

P = pebulát



3. ábra

Csúcs alatti terület (t) a tiokarbamat mennyiségének (m) függvényében

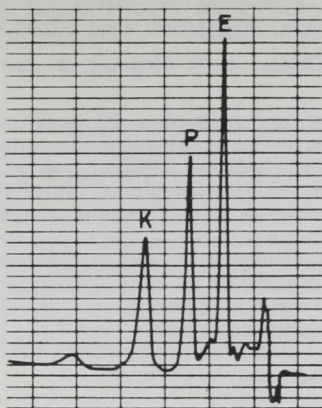
B = butilát:  $t = -1,2 + 1,9 m$ ;  $r = 0,9994$

C = cikloát:  $t = -0,9 + 2,2 m$ ;  $r = 0,9995$

E = EPTC:  $t = -2,5 + 2,4 m$ ;  $r = 0,9996$

M = molinát:  $t = -0,2 + 3,0 m$ ;  $r = 0,9980$

P = pebulát:  $t = -1,4 + 2,0 m$ ;  $r = 0,9995$



4. ábra

Növényi eredetű minta EPTC maradványának GLC kromatogramja  
 E = EPTC; P = pebulát belső standard;  
 K = koextraktum

el a jelentkező számos koextraktum valamelyikétől, és így a tényleges szermaradék többszöröse adódott. Az ilyen minták elemzésekor különösen nagy a detektor elszennyeződésének veszélye, ami – a fentebb leírtak szerint – erősen lerontja a kromatográf érzékenységét. A PN-AFID-del elért kimutathatósági határ azonban néhány  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tiokarbamát-maradék meghatározását is lehetővé teszi 10 g mintából; ez a jelenleg engedélyezett szermaradék-tartalomnál egy nagyságrenddel kisebb, így ennél nagyobb mintamennyiség feldolgozása szükségtelen.

A nemzetközileg elfogadott AOAC (12) eljárás tiokarbamátok meghatározására nem-specifikus lángionizációs detektort (FID) ad meg, és az egyes vegyületeket külön-külön vizsgálja. Jelenleg már lehetőség van specifikus detektorok és programozott hőmérsékletű mérések széles körű alkalmazására, melyek felhasználásával a leírt módszer lehetővé teszi a bevezetőben felsorolt tiokarbamátok bármelyikének szelektív és gyors maradékmeghatározását azonos körülmények között.

#### I R O D A L O M

- (1) Fodorné Csorba K., Márton A. F., Kőmives T., Dutka F.; ÉVIKE, 23, 171, 1977.
- (2) Khan, S. U.; Res. Rev., 59, 21, 1975.
- (3) Lawrence, J. F.; J. Agric. Food Chem., 24, 1236, 1976.
- (4) Ontley, J. H., Yip, G.; JAOAC, 54, 1366, 1971.
- (5) Maier-Bode, H., Riedmann, M.; Res. Rev., 54, 113, 1975.
- (6) Kónya A., Bordás S.; Engedélyezett Növényvédő szerek. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1982.
- (7) Coulson, D. M.; J. Gas Chromatogr., 3, 134, 1965.
- (8) Cassil, C. C., Stanovick, R. P., Cook, R. F.; Res. Rev., 26, 63, 1968.
- (9) Greenhalg, R., Cochrane, W. P.; J. Chromatogr., 70, 37, 1972.
- (10) Palframan, J. F., Macnab, J., Crosby, N. T.; J. Chromatogr., 76, 307, 1973.
- (11) Fodorné Csorba K., Kőmives T., Márton A. F., Dutka F.; ÉVIKE, 24, 205, 1978.
- (12) Official Methods of Analysis of the AOAC, Ed. W. Horwitz, Washington, 1980.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ТИОКАРБАМАТОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Ж. Эклер, А. Ф. Мартон, Ф. Дутка*

Метод пригоден для селективного и быстрого определения с помощью газо-жидкостной хроматографии остаточных количеств пяти тиокарбаматных гербицидов (ЭПТЦ, бутилат, пебулат, молинат, циклоат).

Наполнитель колонны: Gas Chrom Q с 3% OV 17 150 – 180  $\mu\text{m}$ . Детектирование производилось фосфор и азот селективным пламенно-ион изационным детектором (PN – AFID).

Площадь пика, в интервале 0,01 – 100 нг с хорошей корреляцией, была линейной для всех исследованных тиокарбаматов. Для одновременного совместного определения этих соединений явилось необходимым использование температурного программирования.

Достигнутая граница выявления содержания ЭПТЦ в пробах растительного происхождения составляла: 0,005 мг/кг.

## GAS-FLÜSSIGKEITS-CHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON THIOCARBAMAT-RÜCKSTÄNDEN

*Zs. Ekler, A. F. Márton und F. Dutka*

Die Methode ist als schnelle und selektive gaschromatographische Bestimmung der Rückständen von fünf Thiokarbamat-Herbiziden (EPTC, Butilate, Pebulate, Molinate, Cycloate). Die angewandte Säulenfüllung war 3% OV – 17/Gas Chrom Q 150 – 180  $\mu\text{m}$ , die Detektion erfolgte durch einen phosphor- und stickstoffselektiven Alkaliflammenionisationsdetektor. Die Peakfläche war im Bereich 0,01 – 100 ng mit guter Korrelation für alle untersuchten Thiokarbamaten linear. Zur Bestimmung nebeneinander der fünf Verbindungen ist ein Temperaturprogramm anzuwenden. Bei Mustern pflanzlicher Herkunft ist eine Nachweisgrenze + 0,005 mg/kg für EPTC zu erreichen.

## GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THIOLCARBAMATE RESIDUES

*Zs. Ekler, A. F. Márton and F. Dutka*

The method can be used for selective and quick GLC determination of the residues of five thiolcarbamate herbicides (EPTC, butilate, pebulate, molinate, Cycloate). Column packing: 3% OV – 17 on Gas Chrom Q 150 – 180  $\mu\text{m}$ . The detection was carried out with phosphor and nitrogen selective alkali flame ionization detector (PN-AFID). The peak area proved to be linear with strict correlation in the range of 0.01 – 100 ng in case of all examined thiolcarbamate. For simultaneous determination of the compounds application of temperature programming is necessary. Detection limit is 0.005 mg/kg measuring EPTC in samples of plant origin.

## DOSAGE DES RÉSIDUES DE THIOCARBAMATES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

*Zs. Ekler, A. F. Márton et F. Dutka*

On emploie une méthode chromatographique vite et sélective pour le dosage des résidues de cinq thiocarbamates-herbicides (EPTC, butylate, pebulate, molinate, cycloate). La colonne est chargée de 3% OV-17 sur un support Gas Chrom Q 150-180  $\mu\text{m}$ . La détection est réalisée avec un détecteur d'ionisation à flamme alcaline sélectif pour l'azote et phosphore. L'aire au-dessous du pic de rebroussement a été constatée linéaire avec une bonne corrélation dans la région de 0,01 - 100 ng pour tous les thiocarbamates analysés. On doit pratiquer un programme à température pour le dosage des composés les uns contre les autres.

Cette méthode permet d'atteindre de sensibilité de détection de 0,005 mg/kg en cas du dosage de la teneur en EPTC des échantillons de plantes.

### III. NEMZETKÖZI AROMA SZIMPÓZIUM

1984. szeptember 11 – 14. Kecskemét

A III. Nemzetközi Aroma Szimpóziium 1984. szeptember 11–14. között Kecskeméten kerül megrendezésre. A Magyar Élelmiszeripari Tudományos Egyesület (MÉTE) meghív minden tudományos kutatót, aki a természetes és mesterséges aroma anyagok vizsgálata és alkalmazása iránt érdeklődik.

A Szimpóziiumot támogatja a Mezőgazdasági és Élelmiszerügyi Minisztérium és a Magyar Tudományos Akadémia Élelmiszeripari Komplex Bizottsága, az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, valamint a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet.

A Szimpóziium előzetes tudományos programja a következő:

- Az aroma anyagok érzékszervi érzékelése és ennek vizsgálati módszerei;
- Az érzékszervi és műszeres vizsgálatok eredményei közötti összefüggések;
- Az aromakészítmények gyártása, jellemzése és alkalmazása;
- Szakmai kirándulás.

A tudományos program plenáris és különböző szekciós előadásokat, valamint poszter bemutatót foglal magában.

A Szimpóziium hivatalos nyelve: angol.

Részvételi díj: 2800 Ft.

Jelentkezési határidő: 1984. március 15.

Az előadások kivonatának beküldési határideje: 1984. május 31.

*A Szervező Bizottság elnöke:* Prof. HOLLÓ JÁNOS akadémikus, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének igazgatója, a MÉTE elnöke.

*További információ:* III. Nemzetközi Aroma Szimpóziium Szervező Bizottság Titkársága

Magyar Élelmiszeripari Tudományos Egyesület  
Budapest V., Akadémia u. 1–3. Pf. 5.  
Telefon: 122-859  
Telex: 22 – 5792 MTESZ – MÉTE – H