

## INTERFERENCIJA NEČISTOĆA OTAPALA KOD ANALIZA OSTATAKA PESTICIDA PLINSKOM KROMATOGRAFIJOM

M. KLOBUČAR, Lj. MARČELJA i V. SLUKAN

*Pliva, tvornica farmaceutskih i kemijskih proizvoda, Zagreb*

Uobičajena analiza uzoraka mlijeka u prahu (koja se provodi u proizvodnji dječje hrane) ponekad vodi do previsokih rezultata za sadržaj nekih pesticida. Proučavan je utjecaj za sada još nepoznatih nečistoća otapala na točnost rezultata slijedećim metodama: a) promjena uvjeta pri radu plinskom kromatografijom, b) primjena vrlo tankog sloja (tanji od 0,25 mm) pri radu tankoslojnom kromatografijom, c) dodavanje poznatih količina aktivne tvari, d) kombinacija plinske kromatografije i spektroskopije mase. Iako kombinacija plinske kromatografije i spektroskopije mase nije potpuno uspjela, dokazano je da je koncentracija aldrina i  $\alpha$ -HCH kod većine uzoraka niža nego što je dobiveno obično upotrebljavanim metodama.

Ostaci pesticida u hrani obično se analiziraju ekstrakcijom s alkoholom, eterom, petroleterom, heksanom, zatim čišćenjem acetonitrilom i aluminijskim oksidom aktiviranim po Brockmanu (I). Otapalo se uprava iz uzorka s konačnim volumenom od 10 do 30  $\mu$ l. Koncentracija pesticida zatim se mjeri plinskom kromatografijom s plameno-ionizacijskim ili electron capture detektorom.

U ovom radu upozorit ćemo na mogućnost pogreške u primjeni ove metode na analizu mlijeka u prahu. Da bi se izbjegle pogreške, razrađena je metoda analize na tankom sloju te pokazano da se paralelnim radom s obje metode može izbjeći interferencija nečistoća iz otapala\* (najvećim dijelom iz acetonitrila.)

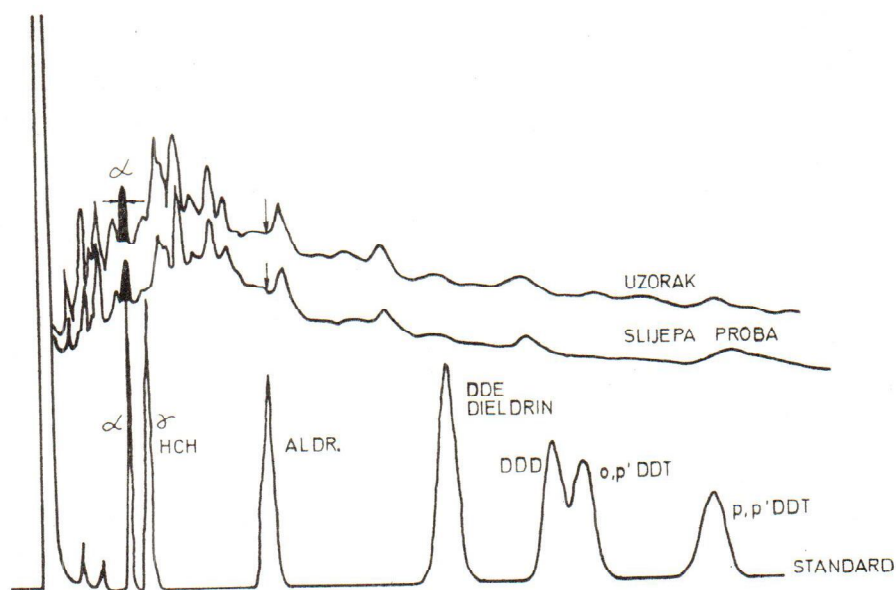
Novost metode je detekcija  $\alpha$ -heksaklorcikloheksana ( $\alpha$ -HCH) primjenom o-toluidina ugrađenog u tanki sloj silikagela, čime se postiže veća osjetljivost upravo pri određivanju  $\alpha$  i  $\gamma$ -HCH, te skraćuje vrijeme analize.

---

\* Rađeno je s otapalima Mercka i Kemike.

Analizom od oko 20 uzoraka mlijeka dobiveni su rezultati za koncentraciju  $\alpha$ -HCH od 0,015 do 0,020 ppm (mg/kg). Kada su isti uzorci bili naneseni na tanki sloj uz primjenu reakcije  $\text{AgNO}_3$  nije uopće nađen  $\alpha$ -HCH. Pretpostavljalo se da je to zbog nedovoljno osjetljive reakcije  $\text{AgNO}_3$  s  $\alpha$ -HCH iako bi se te količine (1,5 do  $2\mu\text{g}$ ) kod čistih supstancija mogle odrediti spomenutom reakcijom.

Zbog toga je izvršena ekstrakcija i analiza slijepe probe plinskom kromatografijom i nađeno da otapalo sadržava supstanciju istog retencijskog vremena kao i  $\alpha$ -HCH, i to čak u količinama od  $1,7\mu\text{g}$  odnosno 0,017 ppm (vidi sliku).



Sl. 1. Usporedba kromatograma standarda, slijepe probe i uzorka. Maksimum koji odgovara  $\alpha$ -HCH je zacrnjen. Upotrijebljen je plameno-ionizacijski detektor, kolona 3% SE-30 na kromosorbu W uz temperaturu kolone od  $180^\circ\text{C}$  i detektora od  $210^\circ\text{C}$

Kod uzoraka mlijeka, uz iste radne uvjete, nađeno je  $2,0\mu\text{g}$   $\alpha$ -HCH odnosno 0,02 ppm. Proizlazi da je stvarna količina  $\alpha$ -HCH u mlijeku 0,003 ppm, što se slaže s rezultatima dobivenim primjenom tankoslojne kromatografije uz reakciju o-toluidina.

Radni uvjeti na plinskom kromatografu zatim su promijenjeni na temperaturu kolone od  $190^\circ\text{C}$  i detektora  $280^\circ\text{C}$ . U tom slučaju interferencija je izbjegnuta kod  $\alpha$ -HCH, ali se pojavila kod aldrina. Postignuto je i bolje razdvajanje smjese standarda (DDE i Dieldrin).

Da bi provjerili da li je dobiveni vrh (istog retencijskog vremena kao i  $\alpha$ -HCH) stvarno spomenuti pesticid ili nečistoća iz otapala, izvršili smo mjerenje na spektroskopu masa u kombinaciji s plinskim kromatografom. Uz propisane radne uvjete plinski kromatograf u kombinaciji sa spektroskopom masa nije dao vrh istog retencijskog vremena. Određen je i spektar masa dvaju susjednih vrhova i dokazano da se ne radi o  $\alpha$ -HCH.

Kod primjene tankoslojne kromatografije za kvalitativno i kvantitativno određivanje pesticida reakcija  $\text{AgNO}_3$  ima prednosti pri određivanju većine kloriranih ugljikovodika, osobito iz grupe DDT. Ali, zbog nečistoća i primjesa u mlijeku prikladnija je reakcija s o-toluidinom. Staklena ploča za tankoslojnu kromatografiju uranja se u smjesu 1% otopine o-toluidina i 16% smjese silikagela G u acetonu. Nakon nanošenja uzorka i standarda ploča se razvije u n-heksanu i obasja UV svjetlošću. Za točnije određivanje intenziteta mrlje, remisija se snima na spektrofotometru. Osjetljivost reakcije kreće se od 0,0025  $\mu\text{g}$  više, a rezultati se slažu s korigiranim rezultatima dobivenim plinskom kromatografijom.

Na temelju izvršenih eksperimenata očito je da se svi pesticidi kloriranih ugljikovodika ne mogu jednoznačno odrediti jednom analitičkom metodom uz iste uvjete. Kod plinske kromatografije koja daje najtočnije rezultate potrebno je upotrijebiti bar dva različita režima rada.

#### Literatura

1. Pesticide Analytical Manual, Vol. 1., U.S. Department of Health, Education and Welfare, FDA, 1971. Modificirana metoda, Republički zavod za zaštitu zdravlja, Zagreb.

#### Summary

#### INTERFERENCE OF SOLVENT IMPURITIES IN PESTICIDE RESIDUES ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY

The analysis of samples of milk powder (conventionally used in baby foods manufacture control) can give essentially higher results for the content of some pesticides. The influence of undefined impurities (introduced with solvents) on samples was studied by the following methods: a) variations in operating conditions of GLC, b) application of a very thin layer in TLC, c) addition of known amounts of active principle to the sample, d) combination of GLC and mass spectroscopy.

Although the isolation and determination of interfering components by the use of a combination of GLC and mass spectroscopy were not successful, it was proved that the concentrations of aldrin and  $\alpha$ -HCH in almost all samples are lower than the values suggested by conventional analytical procedures.

*Pliva, Pharmaceutical and Chemical Works, Zagreb*