

6. Пат.3788808 США. Dye composition containing modified phenol-formaldehyde resins as dye dispersants / Falkebag S.J., Ballely C.W. Заявл. 00.00.99; Опубл. 00.00.99; НКИ.
7. Пат. 3872056 США, МКИ С 08 G. Sulfometylated phenol-formaldehyde resin dye dispersion / Daubach E., Windel H., Boecht W., Weiser D (ФРГ); BASF. - №2433361; Заявл 14.01.74; Опубл. 18.03.75; НКИ 260/49. -4 р.
8. Кац М.Д., Давиденко А.М. Использование методов идентификации и субоптимизации для повышения эффективности действующих металлургических производств. Металлургическая и горнорудная промышленность, 1999, 2-3, с.86-88.
9. M.Kats, V.Kestelman, A.Davidenko. Problems of production process. Scientific Izrael - Technological advantages. Vol.4.№3,4. 2002, p.60-65.
10. Попов Е.В., Полищук С.А., Кац М.Д. Устойчивые выпускные формы красителей. Влияние соотношения полимерных фракций и степени сульфирования. // Хімічна промисловість України. №3.2004. с.23-25.
11. Д.В.Сталинский, М.Д.Кац, С.П.Диденко, А.М.Давиденко. Возможности интеллектуальной технологии изучения и оптимизации металлургических производств. Сталь. 5. 2001 г. с.77-80.

УДК 543.81/.817:53.088

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ЗАЛИШКІВ ХЛОР- ТА ФОСФОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

В.І. Цвіліховський

Кандидат біологічних наук, доцент, завідуючий відділом науково-дослідний відділ хроматографічного та спектрального аналізу України
Лабораторія якості та безпеки продукції АПК
Контактний тел.: 067-297-13-79
E-mail: tsv_val@ukr.net

Є. А. Трещун*

Контактний тел.: 067-500-33-28
E-mail: tresh_jane@yahoo.com

А.С. Зенкін

Професор, доктор технічних наук, завідуючий кафедрою Кафедра метрології, стандартизації та сертифікації*
*Київський національний університет технологій та дизайну
Контактний тел.: 050-527-95-85

Встановлені умови проведення та вираховані метрологічні параметри методики виконання вимірювання масової частки залишків хлор- та фосфорорганічних пестицидів у ґрунті методом газової хроматографії з однієї аликвоти зразку

Ключові слова – пестициди, хроматографія, методика

Приведены условия проведения и рассчитаны метрологические параметры методики измерения массовой доли остатков хлор- та фосфорорганических пестицидов в почве методом газовой хроматографии с одной аликвоты образца

Ключевые слова – пестициды, хроматография, методика

Considered problems of technology of textile mThe article describes a measuring method, detecting a concentration of organophosphorus and organochlorine pesticides in soil using gas chromatography from one sample's aliquot

Key words – pesticides, chromatography, methodmum technology

Вступ

На сьогоднішній день особливої актуальності набуває виробництво екологічно чистої сільськогоспо-

дарської продукції. Незважаючи на заходи, забруднення довкілля промисловими відходами та продуктами аграрного використання в тому числі і пестицидами зростає.

У всіх країнах світу проводиться нормування залишкових кількостей пестицидів й здійснюється суворий контроль за їх вмістом у продуктах та навколишньому середовищі. В Україні допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ та ґрунті регламентується ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001.

Залишкові кількості пестицидів не повинні перевищувати регламентованих органами охорони здоров'я максимально допустимих рівнів (МДР), які встановлюються за результатами ретельного вивчення дії малих доз препаратів на ссавців впродовж тривалого часу.

Слід зазначити, якщо не можна обійтись без використання засобів захисту рослин [1,2], треба хоча б контролювати їх допустимий рівень. У зв'язку з цим, розробка більш сучасних методів проведення досліджень, які дозволяють забезпечити максимальну точність вимірювань є актуальною. Відомо, що визначення масової частки залишків хлор- та фосфорорганічних пестицидів у ґрунті можна забезпечити використанням методу газової хроматографії. [3]

Методика проведення вимірювання:

Розглянемо методику, яка ґрунтується на екстрагуванні залишків пестицидів з ґрунту органічним розчинником (суміш ацетон – гексан у співвідношенні 1:1 по об'єму) шляхом рідинного перерозподілу з водного ацетону в н-гексан з наступним вимірюванням масової частки пестицидів: ГХЦГ, ДДТ, ДДД, ДДЕ, диазинон, малатіон, паратіон-метил у ґрунті. Для визначення залишків пестицидів використовують газорідинний хроматограф (ГРХ) з селективними детекторами, а саме: детектор по захвату електронів (ДЕЗ) та термоіонний (ТІД). Якісна ідентифікація заснована на співставленні часу утримання компонента в аналіті та стандартній суміші. Кількісне визначення залишків пестицидів виконують методом абсолютної калібровки [4,5,6].

Відповідно [7] максимально допустимі концентрації (МДР) зазначених пестицидів в ґрунті:

α - ГХЦГ, β - ГХЦГ, γ - ГХЦГ – 0,1

ДДЕ, ДДД, ДДТ – 0,1

диметоат – 0,3

малатіон – 2,0

паратіон-метил – 0,2 мг/кг.

При проведенні вимірювань необхідно використовувати стандартні матеріали з чистотою не менше ніж 95 %, які підходять для аналізування залишків пестицидів. Приготовлені основні розчини стандартів з концентрацією 1 мг/см³ стабільні протягом 6 місяців при умовах зберігання за температури –20°C. Робочі стандартні розчини зберігають у скляних флаконах за температури холодильнику +2 - +8°C, а також вживають всі заходи запобігання можливого забруднення від пластикових та гумових матеріалів. Слідкують за тим, щоб на стандартні розчини не потрапляли прямі сонячні промені або ультрафіолетове світло протягом тривалого періоду часу. Досліджують аналітичні

стандартні на домішки. Для зберігання основних та робочих стандартних розчинів рекомендовано посуд з політетрафторетилену, який щільно загвинчується закруткою. Щоб забезпечити рівновагу розчинів стандартів перед використанням, їх витримують при кімнатній температурі.

Хроматографічну капілярну колонку встановлюють в термостат хроматографа, не з'єднуючи її з детектором. При температурі 290°C в потоці газу-носія (об'єм витрати 60 см³/хв) орієнтовно 24 години проводять кондиціонування колонки. Приєднують детектор та продовжують кондиціонування до отримання стабільної нульової лінії детектора на хроматограмі при максимальній чутливості. Стабільність нульової лінії оцінюють відповідно до інструкції на прилад. В табл. 1 вказані необхідні параметри за яких перевіряють ефективність колонки використовуючи стандартні суміші пестицидів згідно інструкції на прилад. Селективність колонки оцінюється за її здатності до хроматографічного розділення суміші пестицидів, (коефіцієнт селективності має бути не нижче 1,05).

Таблиця 1

Рекомендовані умови хроматографічного аналізу

Детектори	ТІД	ДЕЗ
колонка хроматографічна капілярна	Zebron ZB-1 30 м x 0,32 мм x 0,5 мкм 100 % метилполісилоксан;	
температура термостату колонок	190°C	200°C
температура випарника	220°C	250°C
температура детектору	250°C	350°C
об'ємна витрата газу-носія (азот, осч)	1 см ³ /хв.	1 см ³ /хв
об'ємна витрата водню	12 см ³ /хв.	–
об'ємна витрата повітря	200 см ³ /хв.	
об'єм проби, що хроматографується	1 мкл	1 мкл
інжектор типу спліт, розподіл 1/10	+	+

Для проведення градування та виконання вимірювань задають оптимальні параметри хроматографічної системи для хроматографічної колонки, що використовується, які встановлюють експериментально.

Для побудови градувальної характеристики залежності площі хроматографічного піка пестициду від його масової концентрації, градувальні розчини пестицидів з масовими концентраціями 10,0; 1,0; 0,1; 0,05 та 0,01 мкг/см³ хроматографують в трьох повторах. Визначення градувальних характеристик розчинів пестицидів проводиться автоматично за допомогою комп'ютерної програми „Мета-хром”, якою комплектується хроматограф „Кристал-Люкс 4000”.

Перевірка градувальних характеристик (по середньому значенню діапазону) виконується після хроматографування кожного двадцятого зразка, після виконання ремонтних та регламентних робіт, при цьому відхилення має бути не більш як 20%. Результати отримані від двох послідовних впрорскувань одного і того ж самого стандартного розчину, не повинні відрізнятися один від одного більше, ніж на 10%.

За допомогою мікрошприца відбирають розчини проб, об'ємом 1,0 мкл ($\pm 0,1$) і вводять у хромато-

граф. Проводять хроматографування кожної з двох паралельних проб три рази. Ідентифікацію піків пестицидів у пробах проводять відповідно до часу утримання окремого компонента в градувальному розчині.

Кількісне визначення концентрації пестицидів в аналіті проводиться за допомогою програми „Мета-хром”, яка співвідносить площу піків аналіту з калібрувальними графіками на кожен пестицид. Кількісне визначення можливе, якщо середня величина повернення повторних значень перебуває у діапазоні від 70% до 110%. Стандартний відносний відхил дорівнює або менше 20%.

Використовуючи градувальну залежність отриману за результатами вимірювань і обчислень площі хроматографічних піків пестицидів в пробах, розраховують їх масову частку (щп)т мг/кг для кожної з паралельних проб за формулою:

$$\omega_n = \frac{H-a}{b} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

де n – номер паралельної проби (n=1; 2);

H – площа піка, мм². а,

a, b – коефіцієнти регресії;

$\frac{H-a}{b}$ – масова концентрація пестициду в кінцевому об’ємі проби, мкг/см³;

V – кінцевий об’єм проби, см³;

m – наважка зразка проби, г.

Виконують процедуру контролю збіжності визначення масової частки, пестициду в пробі. Результати спостережень заокруглюють до другої значущої цифри.

За результат вимірювань масової частки пестициду в пробі (ω), мг/кг, приймають середнє значення визначень масової частки в двох паралельних пробах для довірчої ймовірності P=0,95, який обчислюють за формулою

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \times \frac{100}{R} \quad (2)$$

де ω₁ і ω₂ – значення визначень масової частки пестициду в двох паралельних пробах, мг/кг;

R – міра правильності, %

Похибку результату вимірювань масової частки пестициду в пробі (Δ), мг/кг обчислюють за формулою:

$$\Delta = 0,01 \times \delta \times \omega \quad (3)$$

де δ – сумарна відносна похибка, %;

ω - результат вимірювань масової частки пестициду в пробі, мг/кг.

Результати вимірювань та обчислень масової частки пестициду в пробі представляють у вигляді:

$$(\omega \pm \Delta) \text{ мг/кг, } P=0,95$$

або

результат вимірювань масової частки пестициду в пробі (ω), мг/кг, відносна похибка δ, %, P=0,95.

Контроль збіжності визначень масової частки пестициду виконують при кожному вимірюванні.

Розходження визначень масової частки пестициду в пробі визнають задовільними, якщо виконується умова:

$$|\omega_1 - \omega_2| \leq 0,005 \times d \times (\omega_1 + \omega_2) \quad (4)$$

де d – норматив контролю збіжності спостережень масової частки пестициду, %.

Якщо результати контролю збіжності визначень масової частки пестициду у пробі незадовільні, то виконання вимірювань масової частки пестициду повторюють.

Якщо результати повторного контролю збіжності визначень масової частки пестициду в досліджуваних пробах незадовільні, то виконання вимірювань припиняють. З’ясовують та усувають причини, що призвели до незадовільних результатів.

Контроль похибки виконання вимірювань масової частки пестициду в досліджуваних пробах виконують за результатами вимірювання масової концентрації контрольного розчину пестициду.

Виконання вимірювань масової концентрації контрольного розчину пестициду проводять: при контролі градувального графіка; на початку та в кінці робочої зміни; при незадовільних результатах контролю збіжності визначень; при зміні реактивів, робочих розчинів та обладнання.

Виконують хроматографування контрольного розчину та розраховують масову концентрацію пестициду (ρ_к), мкг/см³ за формулою:

$$\rho_k = \frac{H-a}{b} \quad (5)$$

де H – висота піка пестициду, мм;

a – коефіцієнт регресії;

b – коефіцієнт регресії.

Результат контролю похибки визнають задовільним, якщо виконується умова:

$$|\rho_k - \rho_a| \leq 0,01 \times K \times \rho_a \quad (6)$$

де ρ_к – результат вимірювань масової концентрації пестициду контрольного розчину, мкг/см³;

ρ_а – значення масової концентрації пестициду в контрольному розчині, 0,2 мкг/см³;

K – норматив контролю похибки вимірювань масової частки пестициду, %.

Якщо результати контролю похибки вимірювань масової концентрації пестициду контрольного розчину незадовільні, то повторюють процедуру контролю похибки вимірювань. [8,9] Якщо результати повторного контролю похибки вимірювань масової концентрації пестициду контрольного розчину незадовільні, то виконання вимірювань припиняють та з’ясовують і усувають причини, що призвели до незадовільних результатів.

Результати вимірювань оформляють протоколом за встановленою формою та засвідчують підписом особи, що виконувала вимірювання, а при необхідності керівником (або головним метрологом) установи (підприємства), підписи яких завіряють печаткою установи (підприємства).

Орієнтовний час утримання пестицидів (табл. 2).

Таблиця 2

Орієнтовний час утримування пестицидів

ТІД		ДЕЗ	
Назва пестициду	Час утримання, хв.	Назва пестициду	Час утримання, хв.
1	2	3	4
малатіон	10,25	α -ГХЦГ	3,95
паратіон-метил	8,12	β -ГХЦГ	4,19
диазинон	6,28	γ -ГХЦГ	4,53
		4,4' ДДЕ	14,23
		4,4' ДДД	17,86
		4,4' ДДТ	23,10

Методика дозволяє вимірювати масову частку пестицидів: ГХЦГ, ДДЕ, ДДТ, ДДД, діазинон, паратіон-метил, малатіон у ґрунті з метрологічними характеристиками, які наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Метрологічні характеристики масової частки пестицидів

Найменування пестициду	Діапазон вимірювань, мг/кг	Границі сумарної відносної похибки $\pm \delta$ (P = 0,95), %	Норматив відносної збіжності, d (P = 0,95), %	Норматив похибки K (P = 0,95), %
1	2	4	5	6
β - ГХЦГ	>> 0,01 >> 0,001 >>	19	13	16
α - ГХЦГ	>> 0,01 >> 0,001 >>	19	13	16
ДДЕ	>> 0,01 >> 0,001 >>	18	13	15
ДДД	>> 0,01 >> 0,001 >>	19	13	16
ДДТ	>> 0,01 >> 0,001 >>	19	13	16
діазинон	>> 0,1 >> 0,01 >>	19	13	16
паратіон-метил	>> 0,1 >> 0,01 >>	18	13	15
малатіон	>> 0,1 >> 0,01 >>	17	12	14

Висновки

Таким чином в результаті проведених досліджень встановлені умови проведення та метрологічні параметри методики вимірювання масової частки залишків хлор- та фосфорорганічних пестицидів у ґрунті методом газової хроматографії з однієї аликвоти зразку.

Література

1. Белан, С. Р. Новые пестициды [Текст] : справочник / С. Р. Белан, А. Ф. Грапов, Г. М. Мельникова. – М.: Издательский дом "Грааль", 2001. – 195с.
2. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение [Текст] /Н.Н. Мельников. – Химия, 1987.
3. Мельничук, С. Д. Склади непридатних пестицидів – потенційне джерело забруднення продуктів харчування тваринного походження [Текст] / С. Д. Мельничук, Ю.С. Баранов, В.Й. Лоханська, В.І. Цвіліховський, Є.В. Жук, В.І. Павлінчук, О.І. Скрипник // Науковий вісник Національного аграрного університету. – К., 2006. – № 102. – С. 217-223.
4. Руденко, Б. А. Высокоэффективные хроматографические процессы [Текст]. Т. 1. Газовая хроматография / Б. А. Руденко, Г. И. Руденко. – М.: Наука, 2003 – 425 с.
5. Р. Баффингтон Детекторы для газовой хроматографии [Текст] : пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 80 с., ил.
6. Мольберт, К. А. Введение в газовую хроматографию [Текст] / К. А. Мольберт, М. С. Вигдергауз – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1990. – 352 с.: ил.
7. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ ґрунті [Текст]. – Затв. МОЗ України 20.09.2001 р. №137. – Київ, 2001. – 244 с.
8. Метрологія та вимірювальна техніка [Текст] : підручник. / Є. С. Поліщук, М. М. Дорожовець, В. О. Яцук та ін.; за ред. Є. С. Поліщука. – Львів.: "Бескид Біт", 2003. – 544с.
9. Новицкий, П. В., Оценка погрешности результатов измерений [Текст] / П. В. Новицкий, И. А. Зограф – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.