

УДК 632.92 + 614.7

А. П. Ранський, д. х. н., проф.;

Т. М. Авдієнко, к. х. н., доц.;

О. В. Сандомирський

ПРОБОПІДГОТОВКА ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО АНАЛІЗУ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН З ГРУПИ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ

Проаналізовано нові дані пробопідготовки стійких органічних забруднювачів та непридатних пестицидних препаратів для хроматографічного визначення їх токсичності. Встановлено, що найпоширенішими методами пробопідготовки є твердофазна екстракція та твердофазна мікроекстракція, а найрозповсюдженішими методами аналізу — газова хроматографія з детектуванням по захопленню електронів та мас-спектрометричним детектуванням. Межі виявлення токсичних речовин складають 0,1...1 нг/мл.

Вступ

Авторами при реагентній переробці непридатних пестицидних препаратів (ПП) Атразін і Зеазін-50 [1], Тіурам [2] і Фентіурам [3] застосовувався метод хроматографічного контролю залишкових кількостей ПП у вторинних органічних та водно-органічних розчинах. Пізніше були проаналізовані методи термічного знешкодження стійких органічних забруднювачів (СОЗ), де питання аналізу залишкових викидів токсичних сполук займає ключове місце [4].

Проте, через високу токсичність змішаних і нерозпізнаних хлорвмісних ПП з групи СОЗ, необхідне застосування чутливих і найперспективніших методів аналізу (газової хроматографії — тандемної мас-спектрометрії, високоефективної рідинної хроматографії, капілярного електрофорезу). В процесі аналізу таких об'єктів пробопідготовка є найбільш тривалою і трудомною стадією, від правильності проведення якої залежить, зрештою, достовірність отриманих результатів. У зв'язку з цим, нами розглянуті методи пробопідготовки для аналізу СОЗ в газовій (ГХ) і високоефективній рідинній (ВЕРХ) хроматографії за останні роки.

Аналіз методів пробопідготовки для хроматографічного контролю СОЗ

Твердофазна екстракція (ТФЕ) і твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ). Ці методи ґрунтуються на екстракції цільового компоненту з рідкої проби твердими порожнинними полімерними мікроволоконками [5—19]. Вони особливо зручні при екстракції слідових мікрокількостей високотоксичних речовин [5]. Так, в роботі [6] авторами пропонуються декілька типів сорбентів для системи ТФЕ — кремнезем, оксид алюмінію та модифікований кремнезем.

У роботах [7, 8, 10—12, 15, 17] при ТФМЕ застосовуються поліметилсилоксанові волокна або їх модифіковані форми. Так, у роботі [8] досліджено сорбційну здатність трьох типів волокнистого полімерного покриття: дивінілбензолкарбоксен-полідиметилсилоксанового, карбоксен-полідиметилсилоксанового та карбовакс-дивінілбензолного. Перше з цих трикомпонентних покриттів виявилось найефективнішим (межа визначення склала кілька нанограм речовини на літр розчину досліджених сумішей).

Аналогічне дослідження було проведено авторами роботи [10], де порівнювались три типи полідиметилсилоксаново-дивінільного волокна. Ефективність ТФМЕ визначалася структурою волокна, а вибірковість — типом полімеру. Так, вказаний полімер виявився ефективним для аналізу фосфорорганічних і симм-триазинових гербіцидів (межа визначення склала 1...30 і 8...50 нг/л, відповідно, при діаметрі пор полімеру 65 мкм), а волокно Stable-Flex для хлорорганічних і піретроїдних ПП (межа

визначення 1...10 і 10...20 нг/л, відповідно, за такого ж діаметру пор). Близькі результати для полідиметилсилоксанового волокна діаметром пор 60 мкм отримані цими ж авторами при аналізі аналогічних багатокомпонентних сумішевих пестицидів [11].

Найбільш характерним прикладом аналізу складних систем, таких як, наприклад, плазма крові людини, є робота [12]. Тут пробопідготовка включала декілька стадій, ключовою з яких була твердофазна мікроекстракція. Після твердофазної мікроекстракції з 1...4 г плазми крові людини виділили аналіти, а далі проводили їх елюювання сумішшю розчинників метанол : хлористий метилен у співвідношенні 1:9. Елюат додатково очищали в картриджі з активованим силікагелем і знову елюювали сумішшю метиленхлориду і гексану у співвідношенні 1:19. Отриманий розчин упарювали до 100 мкл і аналізували на газовому хроматографі з детектуванням за допомогою мас-спектрометрії (МС) з високою роздільною здатністю.

У роботі [13] відзначається, що межі виявлення для хлорорганічних пестицидів (ХОП) при використанні ТФМЕ досягають 0,1...0,7 нг/л.

Такі ж межі виявлення ХОП у воді (0,01...0,5 нг/л) були встановлені китайськими вченими при аналізі слідових кількостей 16-ти ХОП з використанням похідного краун-ефірів — 4,5-дигідрокси(пропокси) метилбензо-15-краун-5, нанесеного на кварцевий носій [14].

У роботі [15] розглянуто застосування різних варіантів ТФЕ. Описуються принципи твердофазної екстракції в двох форматах її реалізації — на картриджах і на дисках, а також проводиться порівняння ТФЕ і ТФМЕ. В роботі [15] також наведено огляд аналізу ХОП в об'єктах навколишнього середовища за допомогою вказаної пробопідготовки.

Використання нового золь-гелевого волокна для парофазної ТФМЕ — сополімера диметилсилоксана і вінілового спирту, а також оптимальні умови проведення процесу екстракції, чинники, що впливають на нього, і межі виявлення ХОП (0,01 нг/мл) описані в роботі [16].

Як порожнинні волокна для ТФМЕ, були запропоновані поліпропіленові волокна, покриті амфіфільними полігідроксилатними поліпарафеніленами, межа виявлення ХОП при використанні яких склала 1...8 нг/л [17].

У іншій роботі для аналізу сумішей поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та інших ХОП застосовували волокна зі скловолокна з нанесеним шаром полідиметилсилоксанової фази [18]. Дослідження великої кількості таких волокон показало, що коефіцієнти розподілу речовин не залежать від типу сорбенту.

Для спрощення аналізу водних проб хлорорганічних ПП (особливо в польових умовах) запропонований мікрошприц для ТФМЕ з подвійним поршнем і порожнинною волоконною мембраною з наступним тандемним ГХ-МС-детектуванням. Межа виявлення склала 0,1 мкг/л [19].

Рідинна екстракція. Цей метод пробопідготовки заснований на вилученні речовини, що визначається, рідким екстрагентом. Цей метод застосовується, зазвичай, для вилучення аналіта з твердих зразків і складається з таких стадій: екстракції, відгонки екстрагента і подальшого очищення екстрактів. Іноді поєднують рідинну екстракцію з додатковою ТФМЕ.

У роботі [20] досліджено зразки біоти басейну Дніпра та проведено порівняння ефективності екстракції поліхлорованих біфенілів при застосуванні автоклаву та зі зміною складу розчинників. Швидкість і повноту вилучення порівнювали з екстракцією аналогічних зразків в апараті Сокслета. У першому випадку екстракцію проводили сумішшю ацетону і гексану в рівних об'ємних співвідношеннях при 80 і 100 °С та підвищеному тиску 5 атм. У другому випадку змінювали склад сумішей ацетон—гексан і ацетон—толуол при атмосферному тиску із зворотним холодильником. На останній стадії проводили очищення концентрованою сульфатною кислотою і/або олеумом.

Ці ж дослідники в роботі [21] використовували два способи пробопідготовки при аналізі вмісту СОЗ в зразках риби з Дніпра:

а) обробку твердого зразка безводним сульфатом натрію і екстракцію хлористим метиленом в апараті Сокслета протягом 24 годин;

б) прискорену екстракцію сумішшю розчинників: діетиловим етером, хлористим метиленом та сумішшю бензол — метанол у співвідношенні 9:1. Потім екстракти випарювали, залишок розчиняли в гексані і обробляли концентрованою сульфатною кислотою. Далі для додаткового очищення екстрактів використовували олеум або препаративну рідинну хроматографію. Межа виявлення СОЗ при цьому склала 20 і 100 мкг/кг.

Для спільного аналізу фосфор- і хлорорганічних ПП в сільськогосподарських продуктах була запропонована система етилацетат—сульфат натрію. Межа виявлення склала від 0,07 до 4,21

мкг/кг [22]. В той же час для екстракції хлорорганічних забруднювачів з рослинної сировини була запропонована суміш етер—ацетон [23].

При ГХ-аналізі з детектором по захопленню електронів ізомерів гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гексахлорбензола, альдрину, ДДТ, ДДД, ДДЕ в зразках меду як екстрагент був використаний етилацетат [24]. Межі виявлення склали 0,001...0,02 мг/кг. При аналізі меду [25] методом екстракції в одній краплі, межі виявлення для п,п-ДДД склали лише 0,1...10 нг/л.

Аналіз СОЗ в коров'ячому молоці [26] проводили, відокремлюючи спочатку жирову фазу центрифугуванням, потім змішували її з безводним сульфатом натрію і екстрагували гексаном, а екстракт після упарювання очищали сульфатною кислотою. Межі виявлення — 1 нг/л (виняток — мірекс, для якого межа складала 5 нг/л).

Додаткове очищення ТФМЕ після рідкофазної екстракції застосовували для визначення вмісту сумішевих пестицидів (зокрема, ліндана) в пробах воску [27]. Рідкофазну екстракцію проводили ацетонітрилом, а ТФМЕ — на полімерному картриджі.

Окрім розглянутих найбільш поширених методів пробопідготовки при хроматографічному визначенні токсичних речовин з групи СОЗ описані і ряд інших методів. Так, застосування ультразвуку для підвищення ефективності екстракції хлорорганічних пестицидів з рослинної сировини сумішшю ацетону і н-гексану, описане в роботі [28]. Перспективним є застосування надвисокочастотного випромінювання в мікрохвильових печах, описане в роботі [29].

Надкритична екстракція. Це різновид рідинної екстракції, при якій як екстрагент застосовують воду в надкритичному стані. Автори робіт [30—32] зазначають, що даний метод є ефективним для екстракції самих різних класів ПП, зокрема сполук з групи СОЗ.

Твердофазне диспергування. Цей метод пробопідготовки полягає в подрібненні твердої проби, змішуванні з твердим адсорбентом, ущільненні отриманої суміші з подальшим елююванням аналіта розчинником [33].

Препаративна рідинна хроматографія. Колонкова рідинна хроматографія використовується для попереднього розділення компонентів, що визначаються, або для додаткового очищення проб аналітів. Так, наприклад, амінопропілну нерухому фазу використовували для розділення ізомерів ДДТ, ДДД і γ -ГХЦГ при визначенні їх вмісту в рибацькому жирі [34]. Силікагель, як сорбент, застосовували для аналізу різних зразків сумішевих ПП, що містять СОЗ [35], а модифікований силікагель — для аналізу ПХБ, ХОП і поліциклічних ароматичних вуглеводнів в донних відкладеннях і ґрунтах [36]. Гель-проникну хроматографію використовували для визначення вмісту хлорорганічних інсектицидів в ланоліні [37].

Порівняння різних методів пробопідготовки зразків при хроматографічному контролі. У низці статей розглянуті різні індивідуальні методи пробопідготовки або їх комбінування [38—47].

Для аналізу СОЗ в донних відкладеннях методом ГХ з детектором по захопленню електронів порівнювали три методи екстракції: рідинно-рідинну екстракцію, екстракцію в апараті Сокслета і екстракцію під дією ультразвуку (УЗЕ) [38]. Найкращим екстрагентом виявився хлористий метилен, а мінімальна межа визначення спостерігалась при використанні методу рідинно-рідинної екстракції.

Визначення СОЗ у воді Дніпра включало декілька етапів: ТФЕ в кислому середовищі, концентрування, метилювання кислих компонентів аналізованої суміші, фракціонування неполярних і малополярних речовин розчинниками і подальший ГХ-аналіз з МС-детектуванням [39].

Комбінування мікрохвильової екстракції (МХЕ) і дистиляції пари застосовувалося для аналізу донних відкладень на ПХБ і ХОП [40]. При цьому показана ефективність пропонованого методу порівняно з дистиляцією відпрацьованої пари, МХЕ і екстракцією в апараті Сокслета.

Для аналізу подібних речовин з групи СОЗ в продуктах харчування республіки Білорусь проводили поєднання рідинної екстракції гексан-ацетоновою сумішшю з подальшою колонковою хроматографією на флорисилі [41, 42].

Так само був проаналізований на вміст ХОП корм для риб: як екстрагент використовували гексан, а графітований пористий носій — для колонкової хроматографії [43].

При визначенні 146 ПХБ в яйцях чаплі методом ГХ з детектором по захопленню електронів і ГХ з МС пробопідготовку проводили в три стадії: УЗЕ, очищення на флорисилі та фракціонування методом ВЕРХ на пористому графітованому носії [44].

Поєднання гель-проникної хроматографії та ТФЕ застосовували для аналізу ПХБ в неполірованому рисі [45].

Однчасне визначення 24 ХОП в м'ясі риби проводили у такий спосіб: зразок екстрагували сумішшю ацетон—гексан у співвідношенні 5:2 за допомогою УЗЕ. Жири з суміші видаляли заморожуванням з подальшим фільтруванням ХОП в суміші розчинників. Потім проводили їх ТФЕ на флорисилі. Заключна стадія включала ГХ-аналіз з мас-спектрометричним детектуванням [46].

Для аналізу ПХБ і ХОП в зразках неполірованого рису проводили комбінування рідинної екстракції і гель-проникної хроматографії. Заключна стадія включала газохроматографічне визначення з використанням детектора по захопленню електронів [47].

Висновки

1. Як об'єкти дослідження на наявність в них стійких органічних забруднювачів і з'ясування ступеня впливу токсичних речовин на здоров'я людини, найчастіше виступали продукти харчування (овочі, фрукти, злаки, жири рослинного і тваринного походження, мед, риба, м'ясо); а також вода різних вододжерел, ґрунтові води; ґрунти; плазма крові людини.

2. Найпоширенішими методами прободготовки були методи твердофазної екстракції і твердофазної мікроекстракції. При цьому, як екстрагенти використовувалися суміші органічних розчинників, а як сорбенти, найчастіше застосовували силікагель або його модифікації.

3. Найбільше розповсюдження при аналізі речовин з групи СОЗ отримав метод газової хроматографії з детектуванням по захопленню електронів і мас-спектрометричним детектуванням. При цьому межі виявлення речовин складають 0,1...1 нг/мл.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ранский А. П. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, О. В. Гайдидей // Вопросы химии и хим. технологии. — 2003. — № 4. — С. 50—53.
2. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, Т. Н. Авдиенко // Вопросы химии и хим. технологии. — 2004. — № 2. — С. 43—46.
3. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю / А. П. Ранський, А. В. Сандомирський, М. В. Кучук [та ін.] // Хімічна промисловість України. — 2004. — № 2. — С. 52—55.
4. Стойкие органические загрязнители экосистемы / А. П. Ранский, В. С. Коваленко, М. Ф. Ткачук [и др.] // Химия и хим. технология. — 2006. — № 5. — С. 239—245.
5. Basheer Chanbasha. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography – mass spectrometry / Basheer Chanbasha, Lee Hian Kee, Obbard Jeffrey Philip // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 968, № 1 — 2. — P. 191—199.
6. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run / J. Gaca, J. Namiesnik, L. Dabrowski [et al.] // J. Chromatogr. A. — 2003. — Vol. 1003, № 1 — 2. — P. 29—42.
7. Tomkins Bruce A. Determination of organochlorine pesticides in ground water using solid-phase microextraction followed by dual-column gas chromatography with electron-capture detection / Bruce A. Tomkins, Angela R. Barnard // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 964, № 1 — 2. — P. 21—33.
8. Comparison of different coatings in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ground water / J. P. Perez-Trujillo, S. Frias, J. E. Conde [et al.] // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 963, № 1 — 2. — P. 95—105.
9. Левчик В. М. Твердофазная экстракция как метод подготовки проб для определения остаточного количества пестицидов в воде / В. М. Левчик // Экоаналитика-2003: 5 Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды 6—10 окт. 2003 г. : тезисы докл. — СПб., 2003. — С. 235.
10. Goncalves C. Comparison of three different poly(dimethylsiloxane)-divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency / C. Goncalves, M. F. Alpendurada // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 963, № 1 — 2. — P. 19—26.
11. Goncalves C. Multiresidue method for the simultaneous determination of four groups of pesticides in ground and drinking waters, using solid-phase microextraction-gas chromatography with electron-capture and thermionic specific detection / C. Goncalves, M. F. Alpendurada // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 968, № 1 — 2. — P. 177—190.
12. Comprehensive solid-phase extraction method for persistent organic pollutants. Validation and application to the analysis of persistent chlorinated pesticides / D. Sandau Courtney, Sjordin Andreas, D. Davis Mark [et al.] // Anal. Chem. — 2003. — Vol. 75, № 1. — P. 71—77.
13. Solid-phase microextraction as a clean-up and preconcentration procedure for organochlorine pesticides determination in fish tissue by gas chromatography with electron capture detection / N. Fidalgo-Used, G. Centineo, E. Blanco-Gonzalez [et al.] // J. Chromatogr. A. — 2003. — Vol. 1017, № 1 — 2. — P. 35—44.

14. Solid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection analysis of trace organochlorine pesticides in water using novel benzo-15-crown-5 sol-gel coating / Wang Danhua, Peng Jiagang, Xing Jun [et al.] // *J. Chromatogr. Sci.* — 2004. — Vol. 42, № 2. — P. 57—61.
15. Liu Li-li. Применение различных способов твердофазной экстракции при пробоподготовке и аналитические методы для определения хлорорганических пестицидов / Liu Li-li, Chen Sha, Ren Ren // *Beijing gongye daxue xuebao.* — 2003. — Vol. 29, № 1. — P. 68—72; *РЖХим.* — 2004. — № 5. — 19Г.222.
16. Application of a novel sol-gel polydimethylsiloxane-poly(vinyl alcohol) solid-phase microextraction fiber for gas chromatographic determination of pesticide residues in herbal infusions / V. G. Zuin, A. L. Lopes, J. H. Yariwake [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2004. — Vol. 1056, № 1 — 2. — P. 21—26.
17. Development and application of polymer-coated hollow fiber membrane microextraction to the determination of organochlorine pesticides in water / C. Basheer, V. Suresh, R. Renu [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2004. — Vol. 1033, № 2. — P. 213—220.
18. Determination of polydimethylsiloxane-seawater distribution coefficients for polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / Eddy Y. Zeng, David Tsukada, James A. Noblet [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2005. — Vol. 1066, № 1 — 2. — P. 165—175.
19. Yan Chih-Hao. A liquid-phase microextraction method, combining a dual gauge microsyringe with a hollow fiber membrane, for the determination of organochlorine pesticides in aqueous solution by gas chromatography/ion trap mass spectrometry / Yan Chih-Hao, Wu Hui-Fen // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2004. — Vol. 18, № 24. — P. 3015—3018.
20. Скринник М. М. Ускоренное определение персистентных хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов в биоте бассейна р. Днепр методом хромато-масс-спектрометрии / М. М. Скринник, М. В. Милукин // *Аналитика и аналитики: междунар. форум 2—6 июня 2003 г. : каталог рефератов и статей.* — Воронеж, 2003. — Т. 2. — С. 347.
21. Skrynnyk M. M. Evaluation of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides content in fish tissue of Dnieper river basin by GC/MS / M. M. Skrynnyk, M. V. Milyukin // *Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05): international conference 12—15 sept. 2005 year: conference materials.* — Kyiv, 2005. — P. 235.
22. Multiresidue method for the analysis of multiclass pesticides in agricultural products by gas chromatography-tandem mass spectrometry / Ana Aguera, Mariano Contreras, Juan Crespo [et al.] // *Analyst.* — 2002. — Vol. 127, № 3. — P. 347—354.
23. Определение остатков хлорорганических пестицидов в пяти растениях методом капиллярной газовой хроматографии / Yan Zheng, Zhang Yali, Feng Tianzhu [et al.] // *Fenxi huaxue.* — 2003. — Vol. 31, № 1. — P. 95—98; *РЖХим.* — 2003. — № 15. — 19Г.285.
24. Determination of organochlorine pesticide residues in honey from the central zone of Portugal and the Valencian community of Spain / C. Blasco, C. M. Lino, Y. Pico [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2004. — Vol. 1049, № 1 — 2. — P. 155—160.
25. Определение хлорорганических пестицидов в меде методом газовой хроматографии с детектированием 'мю'ECD и применением экстракции в одной капле / Jiao Lin-juan, Li Ya-lan, Huang Hong-lin [et al.] // *Huazhong shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban.* — 2004. — Vol. 38, № 3. — P. 333—335; *РЖХим.* — 2005. — № 18. — 19Р1.375.
26. Armendariz C. Gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in cow milk / C. Armendariz, J. A. Perez de Ciriza, R. Farre // *Int. J. Food Sci. and Nutr.* — 2004. — Vol. 55, № 3. — P. 215—221.
27. Liquid-liquid extraction followed by solid-phase extraction for the determination of lipophilic pesticides in beeswax by gas chromatography-electron-capture detection and matrix-matched calibration / J. J. Jimenez, J. L. Bernal, Ma. J. D. Nozal [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2004. — Vol. 1048, № 1. — P. 89—97.
28. Определение остатков хлорорганических пестицидов в девяти растениях твердофазной экстракцией и капиллярной газовой хроматографией / Yan Zheng, Feng Di, Li Shenjie [et al.] // *Sepu.* — 2005. — Vol. 23, № 3. — P. 308 — 311; *РЖХим.* — 2006. — № 5. — 19Г.334.
29. Кингстон Г. М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Г. М. Кингстон, Л. Б. Джесси—М.: Мир, 1991. — 331 с. — ISBN 5-03002108-6.
30. Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass spectrometry / P. Richter, R. Oliva, B. Sepulveda [et al.] // *J. Chromatogr. A.* — 2003. — Vol. 994, № 1 — 2. — P. 169—177.
31. Bicchi C. Fast supercritical fluid extraction and hig-resolution gas chromatography with electron-capture and flame photometric detection for multiresidue screening of organochlorine and organophosphorus pesticides in Brazil's medicinal plants / C. Bicchi, V. G. Zuin, J. H. Yariwake // *J. Chromatogr. A.* — 2003. — Vol. 985, № 1 — 2. — P. 159—166.
32. Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides and some metabolites in frogs from National Park of Ordesa and Monte Perdido / C. Nerin, R. Batlle, M. Sartaguda [et al.] // *Anal. chim. acta.* — 2002. — Vol. 464, № 2. — P. 303—312.
33. Комаров А. А. Определение хлорорганических пестицидов в кормах для животных методом твердофазного диспергирования / А. А. Комаров, С. В. Благодатских, Е. Е. Стреляева // *Аналитика и аналитики : междунар. форум 2—6 июня 2003 г. : каталог рефератов и статей.* — Воронеж, 2003. — Т. 2. — С. 313.
34. Kim B. Preparative liquid chromatographic separation for accurate determination of p,p'-DDE, p,p'-DDT, and 'gamma'-HCH in fish oil by isotope dilution mass spectrometry / B. Kim, Dal Ho Kim, H.-Y. So // *Anal. Lett.* — 2003. — Vol. 36, № 1. — P. 175—189.
35. Separation of chlorinated hydrocarbons and organophosphorus, pyrethroid pesticides by silicagel fractionation chromatography and their simultaneous determination by GC-MS / Wang Li-gang, Jiang Xin, Wang Fang [et al.] // *J. Environ. Sci.* — 2004. — Vol. 16, № 2. — P. 268—271.

36. Лопушинская Е. М. О возможностях использования хроматомасс-спектрометрии для одновременного определения соединений групп ПХБ, ХОП и ПАУ в твердых матрицах / Е. М. Лопушинская, А. И. Крылов, Л. А. Конопелько // ЭМА-2004: 6 Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа 21 — 25 мая 2004 г. : тезисы докл.— Уфа, 2004. — С. 242—244.
37. Jover Eric. Trace level determination of organochlorine, organophosphorus and pyrethroid pesticides in lanolin using gel permeation chromatography followed by dual gas chromatography and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometric confirmation / Eric Jover, Josep Maria Bayona // J. Chromatogr. A. — 2002. — Vol. 950, № 1 — 2. — P. 213—220.
38. Fatoki O. S. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection / O. S. Fatoki , R. O. Awofolu // J. Chromatogr. A. — 2003. — Vol. 983, № 1 — 2. — P. 225—236.
39. Милюкин М. В. Масс-селективное детектирование персистентных хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и мутагена МХ в природных и питьевых водах бассейна р. Днепр / М. В. Милюкин // Аналитика и аналитики: междунар. форум 2 — 6 июня 2003 г. : каталог рефератов и статей. — Воронеж, 2003. — Т. 2. — С. 333.
40. Microwave-assisted steam-distillation for simple determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments / Numata Masahiko, Yarita Takashi, Aoyagi Yoshie [et al.] // Anal. Chem. — 2003. — Vol. 75, № 6. — P. 1450—1457.
41. Одновременное газохроматографическое определение остаточных количеств доминантных полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в продуктах питания / Е. Н. Баркатина, О. В. Шуляковская, Н. И. Марусич [и др.] // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии 21 — 26 сент. 2003 г.: тезисы докл. — Казань, 2003. — Т. 4. — С. 530.
42. Определение остаточных количеств хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в рыбе и рыбной продукции методом капиллярной газожидкостной хроматографии / Е. Н. Баркатина, О. В. Шуляковская, Н. В. Буневич [и др.] // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: 7 конф. 11 — 16 окт. 2004 г. : тезисы докл. — Новосибирск, 2004.— Т. 2. — С. 268.
43. Nardelli V. Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed / V. Nardelli, C. Palermo, D. Centonze // J. Chromatogr. A. — 2004. — Vol. 1034, № 1 — 2. — P. 33—40.
44. Methodological refinements in the determination of 146 polychlorinated biphenyls, including non-ortho- and mono-ortho-substituted PCBs, and 26 organochlorine pesticides as demonstrated in heron eggs / Chu Shaogang, Hong Chia-Swee, Barnett A. Rattner [et al.] // Anal. Chem. — 2003. — Vol. 75, № 5. — P. 1058—1066.
45. Определение пестицидов в неполированном рисе сочетанием методов гель-проникающей хроматографии, твердофазной экстракции для очистки и газовой хроматографии / Li Ying, Chu Xiaogang, Zhong Weike [et al.] // Fenxi huaxue. — 2004. — Vol. 32, № 10. — P. 1325—1328; РЖХим. — 2005. — № 8. — 19P1.73.
46. Rapid determination of chlorinated pesticides in fish by freezing-lipid filtration, solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry / J. Hong, H.-Y. Kim, D.-G. Kim [et al.] // J. Chromatogr. A. — 2004. — Vol. 1038, № 1 — 2. — P. 27—35.
47. Одновременное определение остатков пиретроидов, хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в неполированном рисе газовой хроматографией при очистке гель-проникающей хроматографией / Li Ying, Chu Xiaogang, Zhong Weike [et al.] // Sepu. — 2004. — Vol. 22, № 5. — P. 551—554; РЖХим. — 2005. — № 17. — 19P1.64.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Надійшла до редакції 17.03.09
Рекомендована до друку 28.03.09

Ранський Анатолій Петрович — завідувач кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

Авдієнко Тетяна Миколаївна — доцент кафедри аналітичної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпропетровськ;

Сандомирський Олександр Вікторович — провідний інженер Державного підприємства «Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології і сертифікації», м. Дніпропетровськ