

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30>

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ γ -ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОГЕКСАНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© Дмитрий Эдуардович Мусабилов^{1,2*}, Рустем Аскарлович Даукаев¹,
Гузель Римовна Аллаярлова¹, Евгения Евгеньевна Зеленковская¹,
Владимир Юрьевич Гуськов²

¹ Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека, Россия, 450106, г. Уфа, ул. Кувыкина, д. 94;
*e-mail: 30102000@rambler.ru

² Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа.

*Статья поступила 12 октября 2022 г. Поступила после доработки 14 декабря 2022 г.
Принята к публикации 25 января 2023 г.*

Усовершенствована процедура пробоподготовки питьевой воды при определении остаточных количеств γ -гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата, описанная в ГОСТ 31858–2012. Строго следуя указаниям стандарта, нам не удалось получить предписанного значения коэффициента извлечения γ -ГХЦГ 94 %. В связи с этим для сокращения потерь на стадии пробоподготовки было предложено использовать в качестве экстрагента более высококипящий *n*-гептан вместо *n*-гексана, а для разрушения эмульсии, образующейся в ходе экстракции гексаном, — хлорид натрия вместо этилового спирта. Оптимизировали также объем анализируемой пробы, массу хлорида натрия, объем экстрагента и время экстракции. Было показано, что применение хлорида натрия позволяет достичь полного разрушения эмульсии и повысить степень извлечения пестицидов при их концентрации 22 мкг/л с 77 до 96 % при относительном стандартном отклонении 2 %. Замена экстрагента на *n*-гептан привела к росту степени извлечения γ -ГХЦГ до 98 % с относительным стандартным отклонением 1 %. Повышение концентрации γ -ГХЦГ до 45 мкг/л приводит к резкому уменьшению степени извлечения. Предложенный усовершенствованный способ жидкость-жидкостной экстракции позволяет извлекать γ -ГХЦГ из водной матрицы на 98 – 100 % при концентрации пестицида менее 22 мкг/л.

Ключевые слова: γ -гексахлорциклогексан; питьевая вода; газовая хроматография; степень извлечения.

OPTIMIZATION OF THE SAMPLE PREPARATION PROCEDURE IN THE DETERMINATION OF γ -HEXACHLOROCYCLOHEXANE IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY

© Dmitry E. Musabirov^{1,2*}, Rustem A. Daukaev¹, Guzel R. Allayarova¹,
Evgenia E. Zelenkovskaya¹, Vladimir Yu. Guskov²

¹ Ufa Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology, 94, ul. Kuvykina, Ufa, 450106, Russia; *e-mail: 30102000@rambler.ru

² Bashkir State University, Ufa, Russia.

Received October 12, 2022. Revised December 14, 2022. Accepted January 25, 2023.

A high toxicity of organochlorine compounds, even present in trace amounts in food products, leads to increased requirements for the accuracy of chemical analysis in food safety control. The interstate standard GOST 31858–2012 was taken as a basis for this study. We have improved the method of sample preparation of drinking water for the determination of residual amounts of γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCCH) by gas chromatography with an electron capture detector. Strictly following the instructions of the standard, we failed to obtain the value of the recovery factor of 94% prescribed by GOST for γ -HCCH. In this regard, we proposed to use higher-boiling *n*-heptane instead of *n*-hexane as an extractant to reduce losses at the stage of sample preparation, and to use sodium chloride instead of ethyl alcohol prescribed by GOST to break the emulsion formed during the extraction of water with hexane. The volume of the analyzed sample, the mass of sodium chloride, the volume of the extragent, and the extraction time were optimized. The use of sodium chloride is shown to provide total emulsion breakage in 100% of experiments and to increase the recovery of pesticides with a concentration of 22 μ g/liter from 77 to 96% with a relative standard deviation of 2%. Replacing the extragent with *n*-heptane led to an increase in the recovery of

γ -HCHH to 98% with a relative standard deviation of 1%. It is shown that at a lower concentration of the pesticide, the recovery rate is 98 – 100 %. An increase in the concentration of γ -HCHH to 45 $\mu\text{g/liter}$ leads to a sharp decrease in the recovery degree. The proposed method can be considered as an improved method of liquid-liquid extraction with excellent extraction of the pesticide from the aqueous matrix.

Keywords: γ -hexachlorocyclohexane; drinking water; gas chromatography; recovery.

Введение

Постоянно возрастающие требования к содержанию приоритетных загрязнителей в различных объектах окружающей среды обуславливают необходимость усовершенствования используемых аналитических методик для улучшения точности и селективности определения и снижения предела обнаружения токсикантов. Наиболее часто для определения хлорорганических пестицидов (ХОП) (изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), изомеров ДДТ, некоторых хлорзамещенных циклодиенов, например, алдрина и гептахлора) используют газовую хроматографию или хромато-масс-спектрометрию [1]. Эти методы обеспечивают необходимые метрологические характеристики анализа, однако остаются нерешенные проблемы на стадии подготовки пробы к анализу.

С 1939 г. и по настоящее время пестициды применяют для борьбы с вредителями растений, что приводит к увеличению содержания ХОП в большинстве объектов окружающей среды [2]. Как правило, данные вещества попадают в водную среду вместе со сбросами отработанных растворов хлорорганических пестицидов, с поверхностным стоком, а также в процессе утилизации пустой тары и мойки оборудования. Точный источник загрязнения экосистем пестицидами не всегда можно достоверно обнаружить. В большинстве стран давно запрещено использование некоторых ХОП в связи с их исключительной способностью к биоаккумуляции и стойкостью, из-за чего следы этих веществ остаются в окружающей среде до сих пор [3]. Однако несмотря на ограничения и запрет ХОП в большинстве развитых стран с 70-х и 80-х годов, некоторые развивающиеся страны до сих пор используют их из-за универсальности и низкой стоимости. ГХЦГ до сих пор занимает второе место после ДДТ по масштабам производства и применения.

В соответствии с директивами ЕС остатки хлорорганических пестицидов не должны присутствовать в питьевой воде в концентрации более 0,1 мкг/л и в поверхностных водах — более 1 – 3 мкг/л [4]. Согласно техническому регламенту Евразийского экономического союза «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду» (ТР ЕАЭС 044/2017) остаточное количество линдана (гамма-изомер гексахлорциклогексана) не должно превышать 0,5 мкг/л [5].

В настоящее время в литературе широко освещены методы скрининга остаточных количеств хлорорганических пестицидов в воде, пищевых продуктах, почве и кормах [6 – 10]. Все предлагаемые методики включают жидкость-жидкостную (ЖЖЭ) или твердофазную экстракцию (ТФЭ) на стадии пробоподготовки с последующим анализом методами газовой хроматографии (ГХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). При ГХ-разделении обычно используют детектор электронного захвата, а при одновременном определении хлорорганических и фосфорорганических соединений часто используют масс-спектрометрический детектор [11].

В России определение пестицидов в воде регулирует межгосударственный стандарт ГОСТ 31858–2012 «Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией». Данный стандарт распространяется на питьевую воду, а также природные (подземные и поверхностные) воды и предписывает для определения ХОП (α -, β - и γ -изомеров ГХЦГ, гептахлора, 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 4,4'-дихлордифенилди-хлорэтилена (ДДЭ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД), алдрина, гексахлорбензола) использование метода ГХ с детектором электронного захвата. Стандарт предусматривает экстракцию хлорорганических пестицидов *n*-гексаном с последующей очисткой экстракта и хроматографическим разделением на капиллярной колонке. В процессе экстракции при образовании эмульсии стандарт предписывает добавление небольшого количества этилового спирта для расслаивания водной и органической фаз [12]. Степень извлечения γ -ГХЦГ в соответствии с ГОСТ составляет 94 %.

Существуют и иные подходы к пробоподготовке перед газохроматографическим определением пестицидов. Так, авторами работы [12] было изучено извлечение из воды широкого круга пестицидов методом жидкость-жидкостной экстракции. Было установлено, что α - и β -ГХЦГ можно извлечь из водной матрицы 96 и 94 % соответственно по предложенной в работе методике. Несколько худшие результаты по извлечению α -, β - и γ -ГХЦГ ($R = 69, 90$ и 73 % соответственно) были получены в работе [13]. Описано также успешное применение твердофазной экстракции при пробоподготовке пестицидов: авторы работы

[14] использовали картридж на основе октадецилоксида кремния массой 3 г для ТФЭ при определении α -, β - и γ -ГХЦГ со степенью извлечения в 94, 95 и 93 % соответственно. В ходе ТФЭ используется меньше растворителя, чем в ЖЖЭ, но этот метод может быть относительно дорогим [15]. В работе [16] для извлечения α -, β - и γ -ГХЦГ из воды проводили жидкофазную микроэкстракцию толуолом, дихлорметаном, *n*-гексаном, изооктаном и *n*-нонаном ($R = 94, 85$ и 87 % соответственно).

При мониторинге содержания γ -ГХЦГ в водопроводной воде по ГОСТ 31858 в Испытательном центре Института медицины труда и экологии человека был обнаружен ряд проблем. Так, *n*-гексан достаточно быстро испаряется, что затрудняет точное определение конечного объема экстракта, а добавление этилового спирта к эмульсии воды и *n*-гексана не приводило к ее разрушению. Поэтому возникла необходимость оптимизации пробоподготовки при газохроматографическом определении γ -ГХЦГ в воде.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы. В качестве экстрагентов использовали *n*-гептан (осч, ТУ 20.14.11-209-44493179–2016, АО «ЭКОС-1») и *n*-гексан (осч, ТУ 2631-001-54260861–2013, ООО «Криохим»), а в качестве экстрагируемого вещества — стандартный образец пестицида γ -ГХЦГ (ГСО 8890 – 2007, массовая доля γ -ГХЦГ (линдана) — 99,1 %, ООО «НПАЦ Эколан», Россия). Также использовали безводный сульфат натрия (ГОСТ 4166–76) и хлорид натрия (ГОСТ 4233–77) производства «Химреактивснаб» (Россия) и сверхчистую воду из системы Arium mini, соответствующую требованиям ГОСТ Р 58144–2018.

Газохроматографическое определение проводили с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с детектором электронного захвата и колонкой CR-5 (5 % фенил 95 % диметилполисилоксан, 30 м $\times$ 0,32 мм, толщина пленки — 0,5 мкм). Температура колонки составляла 320° С, температура испарителя — 350° С. В качестве газа-носителя служил азот, давление составляло 50 кПа, деление потока — 1 : 21,5, скорость газа-носителя — 1,68 мл/мин. Сбор и обработку хроматографической информации осуществляли с помощью программного обеспечения «Хроматек Аналитик 2.6». Статистический анализ был выполнен с использованием стандартного пакета программ IBM SPSS Statistics 21. Количество параллельных определений в одном эксперименте было не менее пяти.

Пробоподготовка. 1-й способ. В делительной воронке из пробы воды объемом 1 л экстрагировали γ -ГХЦГ *n*-гексаном, затем добавляли 10 мл

раствора хлорида натрия с концентрацией 5 г/л для разрушения эмульсии и после расслоения фаз собирали верхний органический слой (концентрации пестицидов в пробах воды и объем *n*-гексана для экстракции приведены ниже). Экстракцию повторяли дважды. Экстракт пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия, промывали ее небольшим количеством *n*-гексана (5 – 10 мл), измеряли объем экстракта с помощью цилиндра и отбирали 1 мкл экстракта для газохроматографического анализа. Условия проведения пробоподготовки приведены в табл. 1.

2-й способ. В делительной воронке к пробе воды объемом 500 мл, содержащей γ -ГХЦГ, добавляли хлорид натрия в сухом виде для предупреждения образования эмульсии, воронку встряхивали до полного растворения NaCl и добавляли *n*-гексан или *n*-гептан. Благодаря предварительно добавленному NaCl эмульсия, полученная в ходе экстракции, разрушалась в течение 2 – 3 мин. Экстракцию повторяли дважды. В объединенный экстракт вносили 10 г безводного сульфата натрия, перемешивали в течение 30 мин на орбитальном шейкере (180 мин⁻¹). Условия соответствующих экспериментов 4 – 12 приведены в табл. 1, в экспериментах 13 – 17 концентрация γ -ГХЦГ составляла 1,5, 11,45 и 90 мкг/л соответственно, остальные параметры экстракции соответствовали эксперименту 12. Объем вводимой в хроматограф пробы составлял 1 мкл.

Таблица 1. Условия пробоподготовки при газохроматографическом определении γ -ГХЦГ

Table 1. Sample preparation conditions in γ -HCH determination by gas chromatography

Номер эксперимента	Концентрация γ -ГХЦГ, мкг/л	Экстрагент	Объем экстрагента, мл	Время экстракции, мин	Масса NaCl, г
1-й способ пробоподготовки					
1	90	<i>n</i> -Гексан	70	9	—
2	90		70	15	—
3	90		70	30	—
2-й способ пробоподготовки					
4	45	<i>n</i> -Гексан	35	9	5
5	45		35	9	10
6	22		35	9	5
7	22		35	15	5
8	22		35	30	5
9	22		35	9	10
10	22		70	9	10
11	22	<i>n</i> -Гептан	35	30	10
12	22		70	9	10

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены результаты экстракции γ -ГХЦГ описанными выше способами. Для оптимизации условий экстракции использовали повышенные по сравнению с обычно определяемыми при мониторинге воды концентрации γ -ГХЦГ. Это обусловлено тем, что при повышении концентрации аналита степень извлечения, как правило, не возрастает, и если при повышенных концентрациях аналит извлекается количественно, то закономерно ожидать как минимум такого же результата при более низких концентрациях.

Было установлено, что при условиях эксперимента 1 ($c = 90$ мкг/л; $V_{\text{экст}} = 70$ мл; $t_{\text{экст(общ)}} = 9$ мин) извлечение пестицида с концентрацией 90 мкг/л оказалось неудовлетворительным ($R = 60\%$ с относительным стандартным отклонением 4,3 %). Увеличение времени каждой ступени экстракции до 5 и 10 мин не привело к повышению степени извлечения при экстракции. На основании полученных данных можно сделать вывод, что применение 1-го способа пробоподготовки привело как к низкой степени извлечения, так и плохой сходимости результатов анализа. Поэтому было решено уменьшить пробу анализируемой воды и объем экстрагента (n -гексана) в два раза, а также вводить навеску хлорида натрия в сухом виде до начала экстрагирования

для предварительного разрушения эмульсии (2-й способ пробоподготовки). В результате степень извлечения не повысилась (60 % с относительным стандартным отклонением 5 %). Понижение исходной концентрации пестицида до 45 мкг/л (эксперимент 5) также не повысило степень извлечения. Дальнейшее понижение концентрации γ -ГХЦГ до 22 мкг/л позволило увеличить степень извлечения до 76 % (относительное стандартное отклонение 5 %). Увеличение общего времени экстракции до 15 мин (эксперимент 7), как и в экспериментах 1–3, не привело к заметному росту степени извлечения. Однако при увеличении времени экстракции до 30 мин (эксперимент 8) удалось достичь степени извлечения выше 90 %.

Увеличение массы сухого хлорида натрия для разрушения эмульсии с 5 до 10 г (эксперимент 9) позволило извлечь из пробы 96 % γ -ГХЦГ, что, вероятно, обусловлено понижением его растворимости в воде. Такая же степень извлечения была получена при увеличении общего объема экстрагента (n -гексана) и навески NaCl в два раза (эксперимент 11). При этом относительное стандартное отклонение составляло 2,1 %.

Коэффициенты диффузии аналитов в n -гептане ниже, чем в n -гексане, что приводит к меньшей скорости экстракции, поэтому n -гексан является более распространенным экстрагентом. Од-

Таблица 2. Результаты газохроматографического определения γ -ГХЦГ в модельных водных растворах с использованием различных условий экстракции

Table 2. Results of gas chromatographic determination of γ -HCH in model aqueous solutions using different extraction conditions

Опыт	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R , %	S_r , %
1	90	54	60	4,3
2	90	55	61	8,7
3	90	55	61	9,0
4	45	27	60	5,0
5	45	26	58	12,3
6	22	17	77	5,3
7	22	17	77	6,3
8	22	20	91	2,5
9	22	21	96	4,9
10	22	21	96	2,1
11	22	21	96	1,1
12	22	22	98	1,0
13	1	0,99	99	0,8
14	5	4,95	99	0,8
15	11	10,8	98	1,0
16	45	39	87	5,0
17	90	68	76	3,0

Примечание: R — степень извлечения; S_r — относительное стандартное отклонение.

нако *n*-гептан медленнее испаряется, что может снизить потери на стадии пробоподготовки. Использование *n*-гептана вместо *n*-гексана (эксперименты 11 и 12) позволило повысить степень извлечения до 96–98 % при снижении *Sr* до 1 %. Условия экстракции, описанные в эксперименте 12, были признаны оптимальными для извлечения γ -гексахлорциклогексана из воды.

Была изучена зависимость степени извлечения от концентрации γ -ГХЦГ при оптимальных условиях экстракции. Обнаружено, что при концентрациях, соответствующих верхней планке допустимых для изучаемого пестицида, он извлекается количественно ($R \approx 100\%$). При концентрациях выше 22 мкг/л степень извлечения последовательно снижалась. Таким образом, предлагаемая методика пробоподготовки позволяет количественно извлечь γ -ГХЦГ из воды в диапазоне концентраций 1–22 мкг/л.

Заключение

В работе проведена оптимизация условий жидкость-жидкостной экстракции γ -гексахлорциклогексана из воды при его определении методом газовой хроматографии. Особенности предлагаемого способа пробоподготовки является применение хлорида натрия для разрушения эмульсии вместо предписанного ГОСТом этанола, а также замена *n*-гексана на *n*-гептан в качестве экстрагента. Достигнутая степень извлечения составляла 99 % при концентрациях пестицида 1–5 мкг/л. Увеличение концентрации γ -ГХЦГ выше 22 мкг/л приводит к снижению степени извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

- Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практик. рук-во. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 752 с.
- Briggs D. J., Courtney F. M. Agriculture and Environment: The Physical Geography of Temperature Agricultural Systems. — London – New York: Longman, 1985. P. 33.
- Manahan S. E. Environmental Chemistry. — Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990. — 612 p.
- Hennion M.-C., Pichon V., Barceló D. Surface water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations / Trends Anal. Chem. 1994. Vol. 13. N 9. P. 361–372. DOI: 10.1016/0165-9936(94)85007-0
- Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду» (ТР ЕАЭС 044/2017) <https://docs.cntd.ru/document/456090353> (дата обращения 10.10.2022).
- Dogheim S. M., Mohamed E. Z., Gad Alla S. A., et al. Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate / J. AOAC Int. 1996. Vol. 79. N 1. P. 111–116. DOI: 10.1093/jaoac/79.1.111
- Brito N. M., Navickiene S., Polese L., et al. Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 957. N 2. P. 201–209. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00351-5
- Soler C., Maces J., Picó Y. Liquid chromatography-electrospray quadrupole ion-trap mass spectrometry of nine pesticides in fruits / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1048. N 1. P. 41–49. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.023
- Nardelli V., Palermo C., Centonze D. Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1034. N 1–2. P. 33–40. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.018
- López F. J., Beltran J., Forcada M., Hernández F. Comparison of simplified methods for pesticide residue analysis. Use of large-volume injection in capillary gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 823. N 1–2. P. 25–33. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00393-8
- Tahboub Y. R., Zaater M. F., Al-Talla Z. A. Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1098. N 1–2. P. 150–155. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.064
- ГОСТ 31858–2012. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. — М.: Стандартинформ, 2014. — 11 с.
- Concha-Graña E., Fernández-Martínez G., Fernández-Villarrenaga V., et al. A study of large-volume on-column injection GC-ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water / Talanta. 2009. Vol. 78. N 3. P. 764–771. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.043
- Quayle W. C., Jepson I., Fowles I. A. Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 773. N 1–2. P. 271–276. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00190-8
- Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M. R., et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1116. N 1–2. P. 1–99. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007
- Basheer C., Lee H. K., Obbard J. P. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 968. N 1–2. P. 191–199. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00793-8

REFERENCES

- Drugov Yu. S., Zenkevich I. G., Rodin A. A. Gas chromatographic identification of air, water, soil and biological media pollution: A practical guide. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2005. — 752 p. [in Russian].
- Briggs D. J., Courtney F. M. Agriculture and Environment: The Physical Geography of Temperature Agricultural Systems. — London – New York: Longman, 1985. P. 33.
- Manahan S. E. Environmental Chemistry. — Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990. — 612 p.
- Hennion M.-C., Pichon V., Barceló D. Surface water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations / Trends Anal. Chem. 1994. Vol. 13. N 9. P. 361–372. DOI: 10.1016/0165-9936(94)85007-0
- Technical Regulations of the Eurasian Economic Union “On the safety of packaged drinking water, including natural mineral water” (TR EAEU 044/2017). <https://docs.cntd.ru/document/456090353> (accessed October 10, 2022) [in Russian].
- Dogheim S. M., Mohamed E. Z., Gad Alla S. A., et al. Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate / J. AOAC Int. 1996. Vol. 79. N 1. P. 111–116. DOI: 10.1093/jaoac/79.1.111
- Brito N. M., Navickiene S., Polese L., et al. Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-

- performance liquid chromatography with ultraviolet detection / *J. Chromatogr. A*. 2002. Vol. 957. N 2. P 201 – 209. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00351-5
8. **Soler C., Mañes J., Picó Y.** Liquid chromatography-electrospray quadrupole ion-trap mass spectrometry of nine pesticides in fruits / *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1048. N 1. P 41 – 49. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.023
9. **Nardelli V., Palermo C., Centonze D.** Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed / *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1034. N 1 – 2. P 33 – 40. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.018
10. **López F. J., Beltran J., Forcada M., Hernández F.** Comparison of simplified methods for pesticide residue analysis. Use of large-volume injection in capillary gas chromatography / *J. Chromatogr. A*. 1998. Vol. 823. N 1 – 2. P 25 – 33. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00393-8
11. **Tahboub Y. R., Zaater M. F., Al-Talla Z. A.** Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1098. N 1 – 2. P 150 – 155. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.064
12. GOST 31858–2012. Drinking water. Method for determining the content of organochlorine pesticides by gas-liquid chromatography. — Moscow: Standartinform, 2014. — 11 p. [in Russian].
13. **Concha-Graña E., Fernández-Martínez G., Fernández-Villarrenaga V., et al.** A study of large-volume on-column injection GC-ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water / *Talanta*. 2009. Vol. 78. N 3. P 764 – 771. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.043
14. **Quayle W. C., Jepson I., Fowles I. A.** Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography / *J. Chromatogr. A*. 1997. Vol. 773. N 1 – 2. P 271 – 276. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00190-8
15. **Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M. R., et al.** Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1116. N 1 – 2. P 1 – 99. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007
16. **Basheer C., Lee H. K., Obbard J. P.** Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2002. Vol. 968. N 1 – 2. P 191 – 199. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00793-8