



Анализ пестицидов с помощью ГХ-МСД серии Agilent 5977A

Рекомендации по применению

Анализ пищевых продуктов и сельское хозяйство

Авторы

Джиа-джиа Ву и Вен-вен Ванг
Agilent Technologies Co. Ltd (Китай)
Пекин,
Китайская Народная Республика

Аннотация

Была разработана методика использования ГХ-МСД серии Agilent 5977A, которая позволяет получить превосходную линейность ($R^2 \geq 0,991$), воспроизводимость (СОС 11 % в растворителе и матрице яблока) и чувствительность, в большинстве это минимальные пределы обнаружения (MDL) $\leq 6,7$ ppb для количественного анализа 42 обычно анализируемых в Китае пестицидов.

Введение

С увеличением глобализации пищевой отрасли повысились требования к безопасности пищевых продуктов, что привело к значительным изменениям в количестве регулируемых и отслеживаемых пестицидов, а также допустимым уровням пестицидов в пище. Существует более 1000 зарегистрированных пестицидов, и многие страны имеют строгие правила, касающиеся остатков пестицидов в пище и кормах для животных. В данный момент предельно допустимая концентрация (ПДК) для большинства пестицидов в Китае составляет 0,01 мг/кг, млн д., и может варьироваться до 5 мг/кг в зависимости от тестируемой матрицы пищевого продукта.

В этих рекомендация по применению показана способность ГХ-МСД серии Agilent 5977A обеспечивать чувствительность, точность и воспроизводимость при анализе 42 обычно анализируемых в Китае пестицидов с пределом обнаружения в рамках требуемого ПДК.



Agilent Technologies

Экспериментальная часть

Стандарты и реактивы

Стандарты 42 пестицидов (Таблица 1). Рабочие калибровочные стандарты и разбавленные стандарты матрицы были приготовлены в гексане с использованием станции пробоподготовки Agilent 7696A.

Таблица 1. 42 стандарта пестицидов

№	Классификация	CAS	Название
1	Коназол	43121-43-3	Триадимефон
2	Дикарбоксимид	32809-16-8	Процимидон
3	Дикарбоксимид	50471-44-8	Винклозолин
4	Дикарбоксимид	36734-19-7	Ипродион
5	Хлорорганический	319-84-6	Бензолгексахлорид-альфа
6	Хлорорганический	319-85-7	Бензолгексахлорид-бета
7	Хлорорганический	58-89-9	Бензолгексахлорид-гамма
8	Хлорорганический	319-86-8	Бензолгексахлорид-дельта
9	Хлорорганический	72-55-9	р,р'-ДДЭ
10	Хлорорганический	72-54-8	р,р'-ДДД
11	Хлорорганический	789-02-6	о,р'-ДДТ
12	Хлорорганический	50-29-3	р,р'-ДДТ
13	Хлорорганический	82-68-8	Пентахлорнитробензол
14	Фосфорорганический	62-73-7	дихлофос
15	Фосфорорганический	298-02-2	Форат
16	Фосфорорганический	122-14-5	Фениртотион
17	Фосфорорганический	55-38-9	Фентион
18	Фосфорорганический	2921-88-2	Хлорпирифос
19	Фосфорорганический	56-38-2	Паратион
20	Фосфорорганический	24353-61-5	Изокарбофос
21	Фосфорорганический	732-11-6	Фосмет

Таблица 2. ГХ Agilent 7890B и ГХ-МСД Agilent серии 5977A

Параметры анализа ГХ

Аналитическая колонка	HP-5ms Ultra Inert 30 м Ч 250 мкм, 0,25 мкм (каталожный номер 19091S-433UI)
Объем ввода	1 мкл
Режим инъекции	Без деления потока
Температура испарителя	280 °С
Лайнер	UI, без деления потока, с одним сужением, стекловолочно (каталожный номер 5190-2293)
Прокладка с напылением	Позолоченная, Ultra Inert с шайбой (каталожный номер 5190-6144)
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток, 1 мл/мин
Программа термостата	60 °С в течение 1 минуты, затем 40 °С/мин до 170 °С, затем 10 °С/мин до 310 °С, затем удержание в течение 2 минут
Температура в транспортной линии	280 °С

Приборы

Исследование было выполнено на газовом хроматографе Agilent 7890B с испарителями с делением и без деления потока, который использовался вместе с ГХ-МСД Agilent серии 5977A в режимах SIM и ионизации электронным ударом (ЭУ). В Таблице 2 представлены условия проведения анализа.

№	Классификация	CAS	Название
22	Фосфорорганический	2310-17-0	Фосалон
23	Фосфорорганический	60-51-5	Диметоат
24	Фосфорорганический	333-41-5	Диазинон
25	Фосфорорганический	298-00-0	Паратион-метил
26	Фосфорорганический	121-75-5	Малатион
27	Фосфорорганический	41198-08-7	Профенофос
28	Фосфорорганический	24017-47-8	Триазофос
29	Фосфорорганический	99675-03-3	Изофенфос-метил
30	Пиразол	120068-37-3	Фипронил
31	Пиретроид	39515-41-8	Фенпропатрин
32	Пиретроид	91465-08-6	Цигалотрин
33	Пиретроид	68359-37-5	Цифлутрин
34	Пиретроид	70124-77-5	Флуцитринат
35	Пиретроид	102851-06-9	Флувалинат-тау
36	Пиретроид	82657-04-3	Бифентрин
37	Пиретроид	51877-74-8	Перметрин
38	Пиретроид	52315-07-8	Циперметрин
39	Пиретроид	51630-58-1	Фенвалерат
40	Пиретроид	52918-63-5	Дельтаметрин
41	Пиримидин	53112-28-0	Пириметанил
42	Замещенный бензол	1897-45-6	Хлороталонил

Условия МС

Задержка для устранения эффектов растворителя	3,5 минут
Режим сбора данных	SIM
Настройка	Etune.u
Коэффициент усиления	5,00
Температура источника	250 °С
Температура квадруполя	150 °С
TID	Вкл

Пробоподготовка

Проба яблока массой 20 г была гомогенизирована с 40 мл ацетонитрила и энергично перемешана в течение 1 минуты в вортексе. Было добавлено 5 г NaCl, и проба перемешивалась в вортексе в течение еще одной минуты. Затем проба центрифугировалась с частотой вращения 4 200 об/мин в течение 5 минут. Была взята аликвота надосадочной жидкости объемом 20 мл, что эквивалентно 10 г пробы, которая была сконцентрирована до приблизительно 1мл. Затем экстракт был очищен с использованием колонки Bond Elut carbon/NH₂

(500 мг/500 мг, 6 мл, каталожный номер 12252202). Сток был собран и практически полностью испарен легким потоком азота. Остаток был растворен в 10 мл гексана. Один миллилитр полученного холостого экстракта, что соответствует 1 г пробы, был использован для приготовления 50 нг/мл ррв. обогащенного соответствующего матрице стандарта (стандарты пестицидов добавлялись к холостым экстрактам).

Параметры сбора данных

В Таблице 3 приведены использованные для сбора данных ионы.

Таблица 3. Время удерживания и параметры сбора данных

Целевое вещество	RT	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃
Дихлофос	4,57	109	185	79	187
Форат	7,33	75	121	260	97
Бензолгексахлорид-альфа	7,47	181	219	183	217
Диметоат	7,61	87	93	125	143
Бензолгексахлорид-бета	7,84	217	181	183	219
Бензолгексахлорид-гамма	7,96	217	183	219	111
Пентахлорнитробензол	8,04	237	249	295	214
Пириметанил	8,10	198	199	200	77
Диазинон	8,11	179	137	152	199
Бензолгексахлорид-дельта	8,31	181	219	183	217
Хлороталонил	8,39	266	264	268	270
Винклозолин	8,91	212	285	198	187
Паратион-метил	8,94	263	109	125	79
Фенинтрион	9,38	277	125	109	260
Малатион	9,53	173	127	125	93
Фентион	9,71	278	125	109	169
Хлорпирифос	9,75	197	199	314	97
Паратион	9,76	291	109	97	139
Триадимефон	9,79	57	208	85	210
Изокарбофос	9,87	136	121	120	110
Изофенфос-метил	10,19	199	58	121	231

Целевое вещество	RT	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃
Фипронил	10,43	367	369	213	351
Процимидон	10,62	96	283	285	67
Профенофос	11,31	339	139	206	208
р,р'-ДДЭ	11,39	246	318	316	248
р,р'-ДДД	12,13	235	237	165	236
о,р'-ДДТ	12,20	235	237	165	236
Триазофос	12,41	161	162	172	77
р,р'-ДДТ	12,79	235	237	165	236
Ипродион	13,45	314	187	189	244
Фосмет	13,65	160	161	77	93
Бифентрин	13,69	181	165	166	182
Фенпропатрин	13,81	181	97	125	265
Фосалон	14,33	182	121	184	367
Цигалотрин	14,63	181	197	208	209
Перметрин	15,40	183	163	165	184
Цифлутрин	16,12	163	206	165	227
Циперметрин	16,24	181	163	165	77
Флуцитринат	16,44	199	157	44	207
Фенвалерат	17,14	167	125	181	152
Флувалинат-тау	17,32	250	252	209	181
Дельтаметрин	17,85	181	253	251	255

RT – время удерживания (мин)

Q₀ – Ионы, по которым проводятся количественные расчеты

Q₁, Q₂, Q₃ – Ионы, по которым проводятся качественные расчеты/подтверждение

Результаты и обсуждение

Линейность

Калибровочные кривые были собраны для большинства целевых веществ с использованием от 20 до 200 нг/мл (ppb) в гексане. Все 42 соединения имели коэффициенты калибровки $\geq 0,991$ (Таблица 4).

Таблица 4. Коэффициенты калибровки (R^2) для 42 пестицидов

Целевое вещество	R^2	Целевое вещество	R^2
Дихлофос	0,998	Фипронил	0,997
Форат	0,998	Процимидон	0,998
Бензолгексахлорид-альфа	0,998	Профенофос	0,997
Диметоат	0,995	р.р'-ДДЭ	0,998
Бензолгексахлорид-бета	0,995	р.р'-ДДД	0,998
Бензолгексахлорид-гамма	0,998	о.р'-ДДТ	0,998
Пентахлорнитробензол	0,997	Триазофос	0,995
Пириметанил	0,998	р.р'-ДДТ	0,996
Диазион	0,998	Ипродион	0,995
Бензолгексахлорид-дельта	0,998	Фосмет	0,995
Хлороталонил	0,999	Бифентрин	0,996
Винклозолин	0,999	Фенпропатрин	0,996
Паратион-метил	0,993	Фосалон	0,995
Фенитротрион	0,991	Цигалотрин	0,995
Малатион	0,998	Перметрин	0,992
Фентион	0,998	Цифлутрин	0,995
Хлорпирифос	0,998	Циперметрин	0,995
Паратион	0,989	Флуцитринат	0,994
Триадимефон	0,994	Фенвалерат	0,996
Изокарбофос	0,991	Флувалинат-тау	0,995
Изофенфос-метил	0,998	Дельтаметрин	0,992

Воспроизводимость и минимальные пределы обнаружения в растворителе

В Таблице 5 показана хорошая воспроизводимость, которую можно получить при использовании ГХ-МСД Agilent серии 5977А в растворителе. Большинство значений относительного стандартного отклонения (ОСО) для 42 соединений пестицидов составило $\leq 5\%$, при этом ни одно не превысило 11% для восемью вводов.

Соответствующие пределы обнаружения, которые рассчитываются как ОСО, умноженное на критерий t Стьюдента, лежали в диапазоне от 3 до 14,3 ppb при этом большая часть имела значение $\leq 6,7$ ppb.

Таблица 5. Воспроизводимость ОСО и рассчитанные пределы обнаружения для 50 ppb пробы стандартной смеси в растворителе*

Соединение	ОСО MDL		Целевое вещество	ОСО MDL	
	(%)	(ppb)		(%)	(ppb)
Дихлофос	5	6,4	Фипронил	6	8,3
Форат	5	6,3	Процимидон	4	4,7
Бензолгексахлорид-альфа	3	4,3	Профенофос	10	12,0
Диметоат	7	8,3	р.р'-ДДЭ	3	4,5
Бензолгексахлорид-бета	3	3,6	р.р'-ДДД	5	6,7
Бензолгексахлорид-гамма	2	3,0	о.р'-ДДТ	3	3,6
Пентахлорнитробензол	3	3,8	Триазофос	8	9,9
Пириметанил	4	5,0	р.р'-ДДТ	3	4,0
Диазион	4	4,7	Ипродион	10	12,2
Бензолгексахлорид-дельта	3	3,5	Фосмет	8	9,7
Хлороталонил	3	4,1	Бифентрин	6	8,2
Винклозолин	3	4,2	Фенпропатрин	6	8,6
Паратион-метил	5	5,9	Фосалон	7	9,1
Фенитротрион	5	6,6	Цигалотрин	8	10,6
Малатион	5	6,2	Перметрин	8	9,6
Фентион	5	5,9	Цифлутрин	9	11,3
Хлорпирифос	4	5,7	Циперметрин	9	11,0
Паратион	5	5,6	Флуцитринат	11	13,1
Триадимефон	4	5,5	Фенвалерат	9	12,0
Изокарбофос	8	9,1	Флувалинат-тау	11	14,3
Изофенфос-метил	5	6,7	Дельтаметрин	9	11,2

*Для расчета ОСО использовались восемь последовательных вводов

Воспроизводимость и минимальные пределы обнаружения в матрице яблока

Воспроизводимость в матрице яблока была достаточно хорошей, многие значения ОСО были ниже рассчитанных для анализа в растворителе (сравнение Таблиц 6 и 5). Все кроме двух пределов обнаружения имели значение $\leq 7,5$ ppb., ни один не превысил значение $10,1$ ppb. и все были значительно ниже требований к ПДК (Таблица 6).

Таблица 6. Воспроизводимость ОСО и рассчитанные пределы обнаружения для 50 ppb пробы стандартной смеси в яблоке*

Целевое вещество	ОСО (%)	Рассчитанный MDL (ppb)	Требуемое ПДК† (ppb)	Целевое вещество	ОСО (%)	Рассчитанный MDL (ppb)	Требуемое ПДК† (ppb)
Дихлофос	2	2,6	200	Фипронил	2	3,4	20 (зерновые)
Форат	3	4,2	10	Процимидон	3	4,5	5000 (виноград)
Бензолгексахлорид-альфа	3	4,1	50**	Профенофос	4	5,8	50
Диметоат	3	3,7	1 000	р,р'-ДДЭ	3	3,5	50***
Бензолгексахлорид-бета	4	5,9	50**	р,р'-ДДД	1	1,8	50***
Бензолгексахлорид-гамма	3	5,2	50**	о,р'-ДДТ	2	2,4	50***
Пентахлорнитробензол	3	4,0	20 (арбуз)	Триазофос	2	3,7	200
Пириметанил	3	3,9	1000 (груша)	р,р'-ДДТ	2	2,9	50***
Диазинон	3	4,1	100 (зерновые)	Ипродион	3	5,3	5 000
Бензолгексахлорид-дельта	3	4,3	50**	Фосмет	3	4,1	5000 (апельсин)
Хлороталонил	2	2,9	1 000	Бифентрин	3	5,0	500
Винклозолин	3	4,0	1000 (огурец)	Фенпропатрин	3	3,8	5 000
Паратион-метил	3	4,1	10	Фосалон	2	2,6	1000 (шпинат)
Фенитроцион	2	3,2	500	Цигалотрин	4	5,1	200
Малатион	3	3,7	2 000	Перметрин	4	5,5	2000
Фентион	3	5,0	50	Цифлутрин	7	10,1	500
Хлорпирифос	3	4,5	1 000	Циперметрин	5	7,3	2 000
Паратион	3	4,5	10	Флуцитринат	5	7,5	500
Триадимефон	3	3,7	1 000	Фенвалерат	4	5,7	1 000
Изокарбофос	3	6,0	10	Флувалинат-тау	3	4,1	500 (шпинат)
Изофенфос-метил	3	3,7	10	Дельтаметрин	2	3,1	100

*Для расчета ОСО использовались восемь последовательных вводов.

† Нормативные требования Китая GB 2763-2012, ПДК:

Максимальная остаточная концентрация

** Всего четыре изомера

*** Всего четыре ДДТ, ДДЕ, ДДД

Выводы

ГХ-МСД Agilent серии 5977A может обеспечивать чувствительность, точность и воспроизводимость результатов, подходящие для анализа 42 обычно анализируемых в Китае пестицидов, с пределами обнаружения значительно более низкими, чем указано в нормативных требованиях Китая GB 2763-2012. Автоматизация, например использование станции пробоподготовки Agilent 7696A для приготовления стандартов, также улучшает линейность калибровочных кривых.

Дополнительная информация

Представленные данные являются стандартными значениями. Для получения дополнительной информации о наших продуктах и услугах посетите наш веб-сайт по адресу: www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и спецификации в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

компания Agilent Technologies, Inc., 2013
Напечатано в США
12 апреля 2013 г.
5991-2212RU



Agilent Technologies