

# Идентификация пестицидов в режимах полного сканирования, мониторинга выбранного иона и детектированием на микро-ЭЗД и ПФД с одного ввода пробы

## Применения

Безопасность пищевых продуктов, экологический контроль

### Авторы

Chin-Kai Meng (Чин-Кай Менг) и Bruce Quimby (Брюс Квимби)  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808-1610,  
США

### Аннотация

**В настоящей методической информации описывается система газовой хромато-масс-спектрометрии, способная обеспечить до четырех сигналов при единичном вводе. При установке на выходе из колонки трехканального микроделителя при единичном вводе пробы вместе с данными МС можно получать еще два дополнительных сигнала с детекторов ГХ. Данная конфигурация обеспечивает: данные полного сканирования для поиска по библиотеке, данные мониторинга выбранного иона (SIM) для анализа следовых количеств, данные микроэлектроннозахватного детектора и пламенно-фотометрического детектора, что обеспечивает отличную селективность и чувствительность при работе со сложными матрицами. Сочетание элемент-селективных детекторов, мониторинга выбранного иона/сканирования и программного пакета распознавания индивидуальных спектров создает очень мощную систему анализа пестицидов. Представлены примеры количественного анализа/подтверждения следовых количеств соединений и скрининга.**

### Введение

Во многих лабораториях по всему миру выполняется анализ остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах и окружающей среде в целях защиты здоровья населения. Процесс обычно включает гомогенизацию пробы, экстракцию пестицидов и анализ целевых соединений посредством газового хроматографа (ГХ) или жидкостного хроматографа (ЖХ) в зависимости от природы соединений. Для соединений, определяемых посредством ГХ, традиционно используются азотно-

фосфорные детекторы, микро-ЭЗД (микроэлектроннозахватные детекторы) и ПФД (пламенно-фотометрические детекторы) вследствие их превосходной чувствительности и селективности. Однако даже при использовании двух каналов для анализа эти детекторы не могут применяться для подтверждения идентичности соединений с высокой степенью точности.

Масс-спектральные данные полного сканирования и поиск по библиотеке обычно используются для конечной верификации соединений. Однако полное сканирование обладает худшим (более высоким) пределом обнаружения по сравнению с селективными детекторами ГХ. Для улучшения предела обнаружения часто используется методика селективного мониторинга выбранного иона (SIM). При применении этой методики МС осуществляет мониторинг только нескольких характерных ионов для каждого целевого соединения в пределах диапазона времен удерживания (ВУ), в течение которого целевое соединение элюирует из колонки. При мониторинге только нескольких отдельных ионов соотношение «сигнал – шум» (С/Ш) значительно улучшается. Ионы, мониторинг которых осуществляется, программируются по времени в группы, соответствующие ВУ целевых соединений. Анализ SIM с близко элюирующими целевыми соединениями требует точного выравнивания времен удерживания с программированием по времени групп SIM. Программа фиксации времени удерживания (RTL) может применяться для исключения необходимости настройки временных интервалов группы SIM после технического обслуживания или замены колонки.

В настоящей методической информации описывается система ГХ-МС, способная обеспечить до четырех сигналов с одного ввода пробы. Мультидетектирование имеет следующие преимущества.

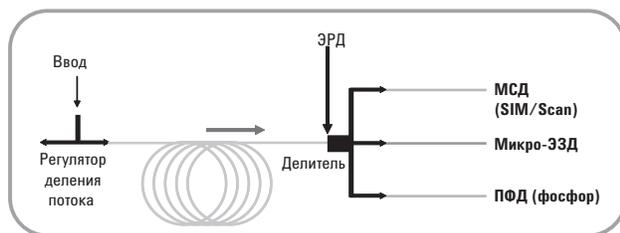
- Подтверждающая информация – данные полного сканирования для осуществления поиска по библиотеке.



- Максимальная чувствительность – данные SIM позволяют выполнять анализ следовых количеств.
- Превосходная селективность – микро-ЭЗД и ПФД обнаруживают следовые количества гетеросоединений в комплексных матрицах.

## Экспериментальная часть

В последней технической информации описывается «Режим одновременного селективного ионного мониторинга и масс-развертки (SIM/Scan)», которым обладает МСД 5975, что позволяет получать сигналы SIM и полного сканирования за один анализ без ухудшения производительности [1]. Методика SIM может быть легко разработана автоматически посредством инструмента AutoSIM ChemStation [2]. Данные SIM и данные полного сканирования можно объединить, поставив флажок в соответствующем поле методики. Компромисс состоит в снижении скорости на несколько циклов в секунду, но получении дополнительного сигнала (данные полного сканирования или данные SIM) для анализа в целом. При правильно выбранных параметрах сбора данных, например повышении скорости сканирования, уменьшение количества циклов в секунду обычно является незначительным и не влияет на количественный анализ пиков и качество результатов (например, С/Ш).

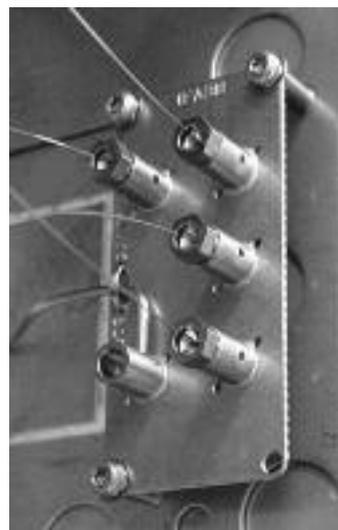


На выходе из колонки поток разделяется на три части в соответствии с длиной и диаметром используемых капилляров (рестриктора).

**Рис. 1. Схематичное изображение мультидетекторной конфигурации**  
Обратите внимание: поток регулятора давления (ЭРД) вносит свой вклад в поток после колонки в микропоточковом делителе.

Помимо данных SIM и данных сканирования, ПО ChemStation может одновременно собирать данные двух дополнительных сигналов детекторов ГХ, например сигналы ПФД (в режиме на фосфор или серу) и АФД (азотно-фосфорный детектор) или I- и S-сигналы от двухволнового ПФД. См. рис. 1.

На рис. 1 схематично представлен мультидетекторный анализ. На выходе из колонки был установлен трехканальный микро- делитель для разделения потока из колонки на различные детекторы [3]. При выполнении этого исследования были установлены ПФД и микро-ЭЗД. Следует обратить внимание на рисунок, где к микропоточковому делителю подключен свой регулятор давления (ЭРД) для поддержания давления на выходе из колонки для сохранения постоянства коэффициентов разделения/потоков в течение всего анализа. На рис. 2 представлено увеличенное изображение микропоточкового делителя, установленного в термостате ГХ.



**Рис. 2. Увеличенное изображение микропоточкового трехканального делителя в термостате 6890 ГХ**

Размеры микропоточковой пластины составляют 1,25 дюйма (3,2 см) в ширину и 2,5 дюйма (6,4 см) в высоту. Устройство было разработано для предотвращения возникновения распространенных проблем: высокой температурной инерции, избыточного мертвого объема и утечек в местах соединений – связанных с температурными циклами термостата и т. п. Тракты микропоточкового делителя расположены на тонкой пластине из нержавеющей стали и изготовлены с применением фотолитографического травления. Пластина имеет диффузное соединение, оснащена соединителями с колонкой и отличается деактивированной поверхностью, что создает интегрированный компактный микропоточковый делитель. Металлические обжимные феррулы используются в соединениях, не подверженных утечкам во время температурных циклов и не абсорбирующих растворители и матрицу проб, что повышает чувствительность анализов следовых количеств.

В качестве ограничителя потока использовались деактивированные капилляры между делителем и каждым из детекторов. Режим работы регулятора давления (ЭРД) и размеры рестриктора определялись с помощью специальной программы-калькулятора для достижения необходимого коэффициента разделения среди всех детекторов. Трехканальный делитель можно легко превратить в двухканальный путем закрытия соединителя.

К другим преимуществам микропоточкового делителя можно отнести обратную продувку [3] и быстрое переключение. Поток регулятора давления ЭРД может быть в ходе анализа запрограммирован на более высокое давление, тогда как в то же время входное давление снижается почти до уровня атмосферного. Это приводит к изменению потока в колонке в обратную сторону и обратной продувке менее летучих компонентов. Регулятор давления (ЭРД) на микропоточковом делителе также позволяет сменить

колодку и выполнить обслуживание испарителя без охлаждения и сброса вакуума МСД. Тракты делителя и точки соединения были разработаны таким образом, чтобы при снятии фитингов для колонок гелий из ЭРД проходил через фитинг, не давая воздуху попасть в делитель/МСД. В табл. 1 представлена подробная информация об оборудовании и настройках.

**Таблица 1. Рабочие параметры газового хроматографа, масс-спектрометра и трехканального делителя**

<b>ГХ</b>	Agilent Technologies 6890		
<b>Испаритель</b>	ЭРД с делением потока/без деления потока		
Режим	Без деления потока, ввод 1,0 мкл (7683 ALS)		
Темп. испарителя	280 °С		
Давление	~27 psi (хлорпирифос-метил фиксация ВУ на 16,596 мин)		
Поток продувки	50,0 мл/мин		
Время продувки	0,75 мин		
Общий поток	55,3 мл/мин		
Газосберегающий режим	Выкл.		
Газ	Гелий		
<b>Лайнер испарителя</b>	Siltek Cyclosplitter, внутр. диам. 4 мм, Restek, кат. № 20706-214.1		
<b>Термостат</b>			
Набор температуры в термостате	°С/мин	Конечная (°С)	Удерживание (мин)
Начальная	70	2,00	
Набор температуры 1	25	150	0,00
Набор температуры 2	3	200	0,00
Набор температуры 3	8	280	15
Общее время работы	46,87 мин (последний стандарт элюирует около 35 мин)		
Время установления равновесия	0,5 мин		
Макс. темп. термостата	325 °С		
<b>Колонка</b>	Agilent Technologies HP 5-мс, кат. № 19091S-433		
Длина	30,0 м		
Диаметр	0,25 мм		
Толщина пленки	0,25 мкм		
Режим	Постоянное давление		
Номинальный начальный поток	2,5 мл/мин		
Выходное отверстие	Не указано		
Выходное давление	3,8 psi (давление доп. ЭРД до делителя)		
<b>Фронтальный детектор (ПФД)</b>			
<b>Режим на фосфор</b>	<b>Режим на серу</b>		
Расход водорода:	75,0 мл/мин	Расход водорода:	50,0 мл/мин
Расход окислителя:	100,0 мл/мин	Расход окислителя:	60,0 мл/мин
Температура:	250 °С		
Газ окислителя:	Воздух		
Режим:	Постоянный поток подпитки		
Поток подпитки:	60,0 мл/мин		
Подпиточный газ:	Азот		
Смещение:	2,00		
Скорость передачи данных:	5 Гц		

**Таблица 1. Рабочие параметры газового хроматографа, масс-спектрометра и трехканального делителя (продолжение)****Задний детектор (микро-ЭЗД)**

Температура:	300 °С
Режим:	Постоянный поток подпитки
Поток подпитки:	60,0 мл/мин
Подпиточный газ:	Азот
Скорость передачи данных:	5 Гц

**Доп. нагревание 2**

Использование:	Нагреватель транспортной линии МСД
Начальная темп.:	280 °С

**Доп. давление 5**

Газ:	Гелий
Начальное давление:	3,80 psi
Начальное время:	0,00 мин (эта величина последует за термостатом)

**МСД**

	Agilent Technologies 5975 инертный МСД
Файл настройки	Atune.U
Режим	Сканирование
Задержка растворителя	3,00 мин
Напряжение ЭУ	Напряжение автонастройки
Низкая масса	45 а. е. м.
Высокая масса	555 а. е. м.
Уровень	100
Отбор проб	2
Пробы на входе/выходе	4
Сканирования/с	2,89
Темп. КФМ	150 °С
Темп. источника	230 °С

**Трехканальный делитель**

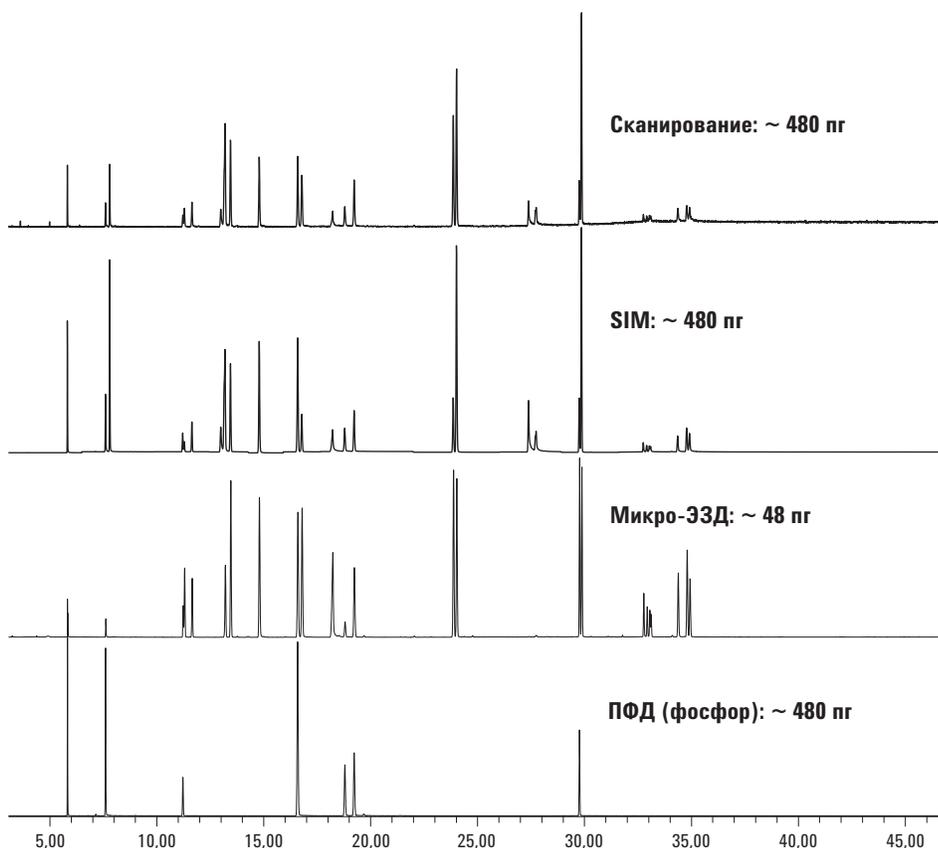
	Agilent 6890N Дополнительно 890 при установке на ГХ во время заводской сборки
Коэффициент разделения	10:10:1 МСД:ПФД:микро-ЭЗД
Рестриктор МСД	1,444 м × внутр. диам. 0,18 мм, Капилляры из деактивированного плавленного кварца
Рестриктор ПФД	0,532 м × внутр. диам. 0,18 мм, Капилляры из деактивированного плавленного кварца
Рестриктор микро-ЭЗД	0,507 м × внутр. диам. 0,10 мм, Капилляры из деактивированного плавленного кварца
Поток в МСД (при 280 °С)	1,53 мл/мин
Поток в ПФД (при 280 °С)	1,53 мл/мин
Поток в микро-ЭЗД (при 280 °С)	0,153 мл/мин
Поток подпитки (при 280 °С)	1,38 мл/мин

**ПО, использованное в настоящей методической информации**

ГХ-МСД ChemStation	G1701DA
Программный пакет распознавания индивидуальных спектров (DRS)	G1716AA
Библиотека NIST	G1033A
AMDIS (распространяется бесплатно на диске с библиотекой NIST)	

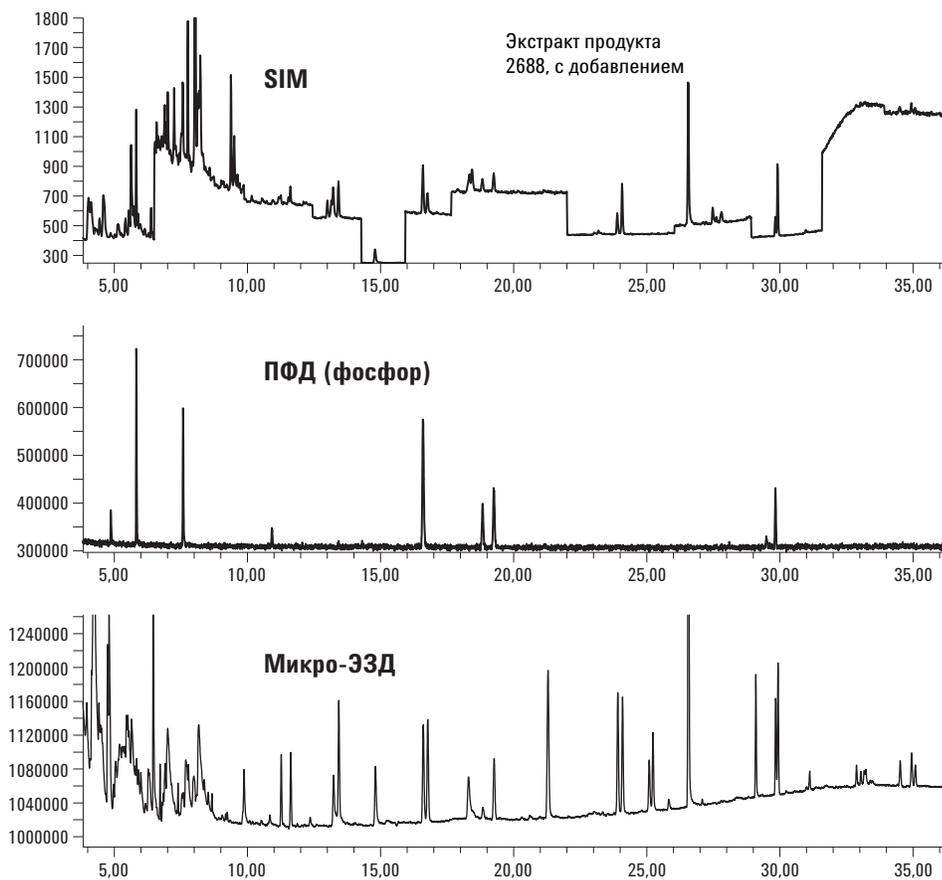
## Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены четыре сигнала, которые были одновременно получены при единичном вводе пробы пестицидов. Из-за высокой чувствительности микро-ЭЗД коэффициенты разделения для трех детекторов были настроены в соотношении МСД:ПФД:микро-ЭЗД = 10:10:1. Этот коэффициент разделения распределяет пробу 1 мкл с концентрацией 1 ppm, введенную без деления потока (1000 пг/мкл) на различные детекторы, как показано на рис. 3.



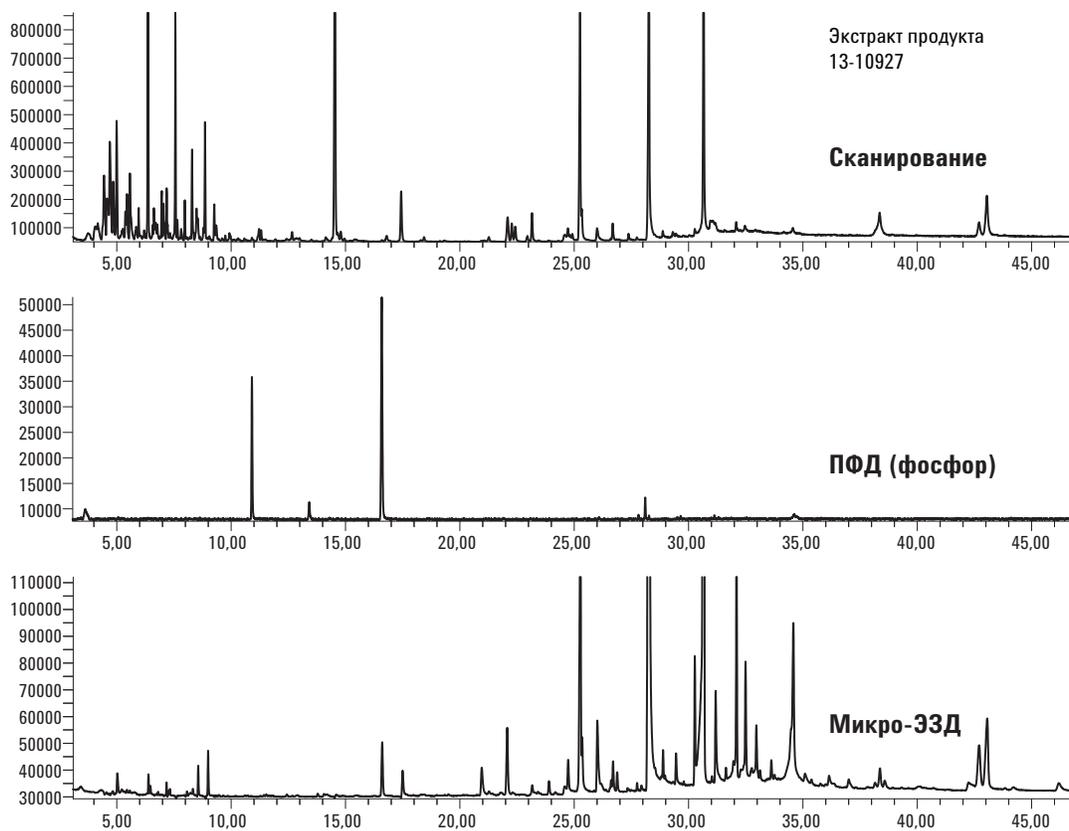
**Рис. 3.** Сигналы, полученные одновременно с ввода пробы без деления потока на 1 мкл стандарта с концентрацией 1 ppm. Коэффициенты разделения составили МСД:ПФД:микро-ЭЗД = 10:10:1.

На рис. 4 представлены сигналы при разбавлении стандарта пестицида в 100 раз в матрице продукта. Общая ионная хроматограмма (ТС) полного сканирования не представлена вследствие отсутствия чувствительности. ПФД (фосфор) и микро-ЭЗД оказались способны обнаружить присутствие пестицидов в этом экстракте. При анализе следовых количеств целевых соединений сигнал SIM может использоваться для количественного анализа и сигналы с ГХ-детекторов для дальнейшего подтверждения.



**Рис. 4.** Данные экстракта продукта с добавлением 10 ррб ПФД и микро-ЭЗД способны обнаруживать соответствующие стандарты, добавленные в экстракт

Еще одной областью применения этой мультисигнальной системы является скрининг. При скрининге при анализе отсутствует список целевых соединений, поэтому невозможен сбор данных SIM или МС-МС. На рис. 5 представлены три сигнала (в отсутствие SIM) из экстракта продукта.



**Рис. 5.** Данные полного сканирования, ПФД (фосфор) и микро-ЭЗД для экстракта 13-10927

Программный пакет распознавания индивидуальных спектров (DRS) [3, 4] позволил обнаружить несколько пестицидов в общей ионной хроматограмме, что представлено на рис. 6.

MSD Deconvolution Report  
 Sample Name: 13-10927  
 Data File: C:\MSDCHEM\1\DATA\051905-spike-4sig\13-10927-2\*2-40ms-Q.D  
 Date/Time: 09:06:39 AM Wednesday, May 25 2005

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent	AMDIS		NIST	
			ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num
8.7747	90437	o-Phenylphenol		81	-0.1	84	2
9.962	84662	Diethyl phthalate	0.09	65	0.9	82	1
10.3407	114261	Propoxur		80	0.7		
10.3407	6260962	Phenol, 2-propoxy-				80	1
10.6840	115619	Benzophenone		61	1.0	64	2
16.6138	5596130	Chlorpyrifos Methyl		71	0.3	70	2
18.4548	84742	Di-n-butylphthalate		88	1.6	92	1
21.0934	148796	Thiabendazole		79	6.8	80	2
24.6063	41394052	Metamitron		62	9.5		
24.6063	2009247	7H-Furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one, 9-hydroxy-				86	1

Рис. 6. Отчет для экстракта 13-10927, сформированный из DRS

В пробе, вероятно, присутствовали пестициды бензофенон, хлорпирифос-метил и тиабендазол. Присутствие пропоксура и метамитрона не подтвердилось ни посредством AMDIS, ни посредством библиотеки NIST, поэтому, по всей вероятности, это были ложноположительные результаты.

Вследствие сложности матрицы пробы и других помех иногда бывает трудно получить совпадение с высокой степенью сходства при поиске по библиотеке среди пиков в общей ионной хроматограмме даже после внесения поправки на фоновый шум. Таким образом, элемент-селективные детекторы позволяют получить дополнительную информацию при подтверждении соединений. В мультисигнальной системе было зафиксировано время удерживания, таким образом, исходя из выровненных пиков из откликов ПФД (фосфор) и микро-ЭЗД, было подтверждено обнаружение хлорпирифос-метила ( $C_7H_7Cl_3NO_3PS$ ).

Обычно на выключение фотоумножителя ПФД, замену Р-фильтра S-фильтром и повторное включение фотоумножителя уходит меньше 3 минут. После замены фильтров регулируются потоки детектора газов для оптимизации отклика либо в Р-, либо в S-режиме. В режиме ПФД (сера) был выполнен новый ввод того же экстракта. На рис. 7 представлен результат ПФД (сера) с ранее собранными сигналами.

На хроматограмме ПФД (сера) видны два основных пика. От ВУ пиков они поддерживали присутствие хлорпирифос-метила и тиабендазола ( $C_{10}H_7N_3S$ ) соответственно. Следует обратить внимание, что на общей ионной хроматограмме полного сканирования едва видны пики каждого из соединений, что не позволяет идентифицировать оба соединения традиционным анализом данных. Режим ПФД (сера) является очень селективным, но не настолько чувствительным, как ПФД (фосфор). Хотя микро-ЭЗД обладает высокой чувствительностью, он не настолько селективен, как ПФД. Сочетание детекторов ГХ, мониторинга выбранного иона/сканирования и программного пакета распознавания индивидуальных спектров создает очень мощную систему анализа пестицидов.

## Выводы

Режим одновременного селективного ионного мониторинга и масс-развертки (SIM/Scan) обеспечивает пользователей спектром полного сканирования с поиском по библиотеке, а также данными мониторинга выбранного иона при определении следовых количеств в одном анализе. При установке на выходе из колонки трехканального микроделителя при единичном вводе пробы вместе с данными МС можно получать еще два дополнительных сигнала с детекторов ГХ. Такая конфигурация делает очень удобным анализ следовых количеств пестицидов в пищевых продуктах и образцах из окружающей среды.

Мультисигнальная конфигурация обеспечивает: данные полного сканирования для поиска по библиотеке, данные SIM для анализа следовых количеств, данные микро-ЭЗД и ПФД, что обеспечивает отличную селективность и чувствительность при работе со сложными матрицами. В настоящей методической информации примеры сигнала микро-ЭЗД и сигнала ПФД (Р- или S-режим) были собраны вместе с данными SIM/Scan одного ввода пробы для количественного анализа/подтверждения следовых количеств соединений или для скрининга.

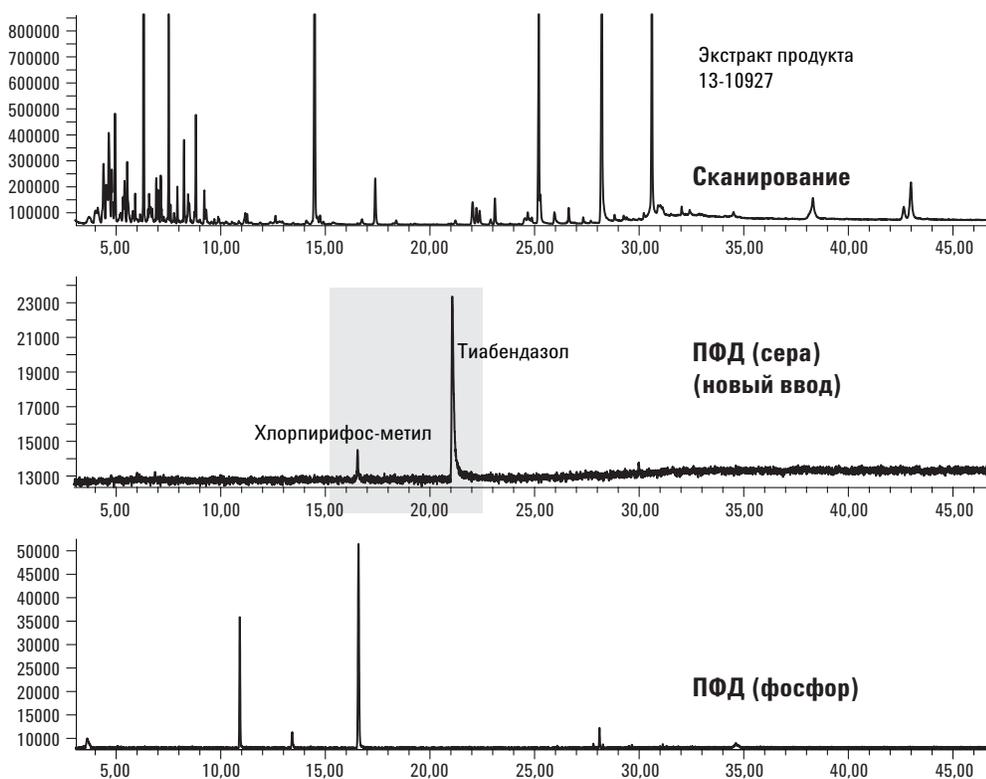


Рис. 7. Данные полного сканирования, ПФД (сера) и ПФД (фосфор) для экстракта 13-10927

## Литература

1. Chin-Kai Meng, "Improving Productivity with Synchronous SIM/Scan", Agilent Technologies, publication 5989-3108, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
2. Harry Prest and David W. Peterson, "New Approaches to the Development of GC/MS Selected Ion Monitoring Acquisition and Quantitation Methods", Agilent Technologies, publication 5988-4188, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
3. Michael J. Szelewski and Bruce Quimby, "New Tools for Rapid Pesticide Analysis in High Matrix Samples" Agilent Technologies, publication 5989-1716, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
4. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, "Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD Using Deconvolution Reporting Software" Agilent Technologies, publication 5989-1157, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).

## Дополнительная информация

Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте [www.agilent.com/chem](http://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.

© Agilent Technologies, Inc., 2005

Напечатано в США  
6 июля 2005 г.  
5989-3299RU

