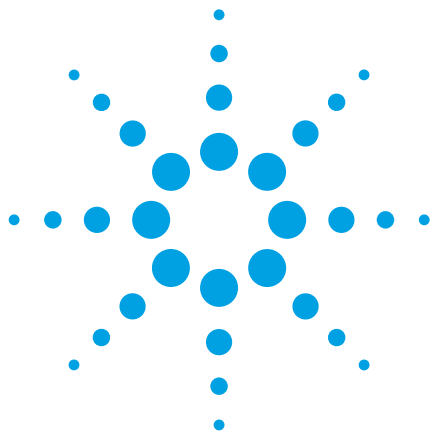




Количественный анализ и анализ воспроизводимости наличия следовых количеств пестицидов в растительных пищевых продуктах методом ГХ-МС-МС

Методическая информация

Безопасность пищевых продуктов

Краткое содержание

Многокомпонентный анализ пестицидов различных классов методом ГХ-МС-МС был разработан для анализа следовых количеств 33 пестицидов в матрицах шести растительных пищевых продуктов, экстрагированных с использованием методики QuEChERS.

Для большей части пестицидов исследование показало предел количественного определения (ПКО) 1 нг/мл и менее, а также превосходную линейность от ПКО до 100 нг/мл и отличную воспроизводимость для 10 вводов пробы 10 нг/мл в матрице.

Введение

Многокомпонентный анализ остаточных количеств пестицидов во фруктах, овощах и других пищевых продуктах всегда представляет собой трудную задачу в части пробоподготовки и определения. Предел количественного определения многих пестицидов предусмотрен на уровне менее 10 нг/мл (млрд^{-1}), что требует применения более сложных аналитических процессов.

По сравнению с широко распространенными анализами на системах ГХ-МС методика ГХ-МС-МС обеспечивает гораздо лучшую селективность, что снижает пределы обнаружения системы. Для анализа целевых пестицидов в комплексных матрицах анализатор трехквadrupольного ГХ-МС Agilent 7890/7000 оснащен базой данных MRM пестицидов и загрязняющих веществ (номер по каталогу G9250AA), содержащей более 1 000 соединений, что упрощает анализ и делает его более эффективным.

Методика пробоподготовки QuEChERS для анализа пестицидов в пищевых продуктах была впервые представлена специалистами департамента сельского хозяйства США (USDA) в 2003 г. [1] Благодаря своим характеристикам: «быстрая, удобная, экономичная, эффективная, надежная и безопасная», она быстро получила широкое применение во всем мире для многокомпонентного анализа остаточных количеств пестицидов. Экстракты, полученные методом QuEChERS, могут анализироваться методами ЖХ и ГХ в сочетании с МС для определения большого количества остаточных количеств пестицидов. Наборы для экстракции Agilent QuEChERS и наборы для дисперсной очистки ТФЭ показали превосходное извлечение для часто используемых пестицидов в различных матрицах пищевых продуктов. [2, 3] Однако обрабатываемые с использованием методики QuEChERS экстракты пищи по-прежнему имеют сложный состав и содержат различные остатки матрицы, такие как высококипящие природные соединения.

Авторы

Лиман Цяо (Limian Zhao) и
Чин-Кай-Менг (Chin-Kai Meng)
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
США



Agilent Technologies

Полученные методом QuEChERS экстракты, используемые в ГХ-МС, могут вызвать загрязнение или повреждение аналитической колонки ГХ и источника ионизации МС, что приведет к получению данных низкого качества по причине неприемлемой формы пиков и потери отклика активных аналитов. Это также может повлечь за собой сокращение срока службы аналитической колонки ГХ и частому техническому обслуживанию МС. Поэтому для получения надежных результатов и для защиты аналитической колонки и источника ионизации МС необходимо использовать проверенные методики и самые лучшие расходные материалы.

Для анализа экстрактов пищевых продуктов может оказаться целесообразной обратная продувка колонки, так как она значительно сокращает время анализа, частоту обрезки колонки и очистки источника ионизации МС. [4] Технология капиллярных потоков (ТКП) Agilent делает обратную продувку рутинной процедурой. [5, 6]

Новый процесс деактивации Ultra Inert Agilent значительно повышает инертность и прочность лайнеров со стекловатой. Поверхность стекловаты тщательно деактивируется. Лайнеры без деления потока Ultra Inert со стекловатой показали высокую инертность при количественном анализе активных и сложных пестицидов в матрицах фруктов и овощей. Лайнеры без Ultra Inert со стекловатой также лучше защищают систему подачи проб и, следовательно, повышают срок службы колонки и помогают сократить частоту технического обслуживания источника МС. [7]

Экспериментальная часть

Для анализа следовых количеств была выбрана репрезентативная группа из 33 сложных для анализа пестицидов в шести различных матрицах полученных из растительных пищевых продуктов. Стандарты пестицидов были добавлены в бланки экстрактов матриц растительных пищевых продуктов, полученных с использованием методики QuEChERS AOAC [1–3]. Обогащенные пробы матриц анализировались с помощью ГХ-МС-МС в режиме мониторинга множественных реакций (MRM). Для оценки линейности отклика использовалась калибровочная кривая в диапазоне 1–100 нг/мл. Для оценки воспроизводимости использовалась проба для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл. Исследование воспроизводимости в зависимости от лайнера выполнялось с использованием четырех лайнеров.

Стандартные вещества и реактивы

Все реагенты и растворители имели маркировку для ВЭЖХ или ч. д. а. Ацетонитрил (AcN) был получен от Honeywell B&J (Muskegon, MI). Ацетон (Ultra Resi-analyzed) был получен от J.T.Baker (Phillipsburg, NJ). Уксусная кислота получена от Sigma-Aldrich (St Louis, MO). Стандартные образцы пестицидов и внутренние стандарты (трифенилфосфат) были приобретены у Sigma-Aldrich (St Louis, MO), Chem Service (West Chester, PA) или Ultra Scientific (North Kingstown, RI).

Растворы и стандарты

Холостой 1% раствор уксусной кислоты в ацетонитриле был получен путем добавления 1 мл безводной уксусной кислоты к 100 мл ацетонитрила. Этот раствор также использовался в качестве растворителя для экстракции при использовании метода QuEChERS.

Исходные стандартные растворы отдельных пестицидов с концентрацией 2 мг/мл были приготовлены с использованием ацетона и хранились при температуре –20 °С. Смесь 33 пестицидов с концентрацией 20 мкг/мл была получена с использованием ацетона путем разведения исходных растворов отдельных пестицидов и хранилась при температуре 4 °С. Для сокращения разведения матрицы в калибровочных стандартах изготавливался свежий раствор с концентрацией 500 нг/мл в соответствующем холостом растворе матрицы из стандартной смеси с концентрацией 20 мкг/мл. Промежуточный раствор саяка в матрице был затем использован для добавления к пяти калибровочным стандартам с соответствующей матрицей с концентрациями 1, 5, 10, 50 и 100 нг/мл и стандарта для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл.

Исходный раствор внутреннего стандарта (IS) трифенилфосфата был приготовлен в ацетоне с концентрацией 2 мг/мл. Из исходного раствора IS был получен стандартный раствор IS для добавок в ацетонитриле с концентрацией 20 мг/мл, который хранился при температуре 4 °С. Необходимый объем исходного раствора IS был добавлен во все пробы до получения концентрации 100 нг/мл.

Приготовление холостого раствора матрицы

В качестве матричных проб были выбраны пшеничная мука, клубника, груша, апельсин, перец и шпинат. Процедура экстракции подробно описана в документе с методической информацией Agilent [2, 3]. Фрукты и овощи были заморожены, измельчены и тщательно гомогенизированы. Вкратце, 15 г гомогенизированной пробы (кроме пробы муки) были экстрагированы с использованием 15 мл ацетонитрила с 1% уксусной кислоты и выделены в водную фазу путем добавления солевого пакета для экстракции BondElut QuEChERS AOAC (номер по каталогу 5982-5755). Для муки 5 г однородной пробы были смешаны с 10 мл воды и замочены на ночь. Затем была выполнена экстракция смеси по методу QuEChERS. После обработки в центрифуге надосадочная жидкость была перемещена и очищена с использованием набора для дисперсной ТФЭ (номер по каталогу 5982-5022). После перемешивания и центрифугирования надосадочная жидкость была перемещена во флаконы как холостой раствор матрицы для последующих экспериментов. Эти отдельные холостые растворы матрицы хранились при температуре 4 °С.

Оборудование

Все анализы проводились на ГХ Agilent 7890 с установленным автоматическим пробоотбором Agilent 7693B и системой ГХ-МС Agilent серии 7000 с тройным квадруполом. [7] Для обеспечения разделения аналитов и высокоинертного пути потока к детектору была использована колонка для газовой хроматографии Agilent Ultra Inert HP-5MS UI. В таблице 1 представлены параметры приборов, использованных в исследовании. В таблице 2 представлены использованные в исследовании расходные материалы, а в таблице 3 — настройки MRM для 33 целевых аналитов. Для отладки МС-режима определения целевых аналитов была использована база данных MRM Agilent (номер по каталогу G9250AA).

Для сокращения времени анализа проб, содержащих высококипящие матричные компоненты, и для сокращения частоты технического обслуживания системы использовалась обратная продувка. [2, 4] Конфигурация прибора была подобна приведенной на Рис. 1В в предыдущей настройке [4] во всем, кроме отсутствия предколонки в данном исследовании. Для устранения необходимости регулировки окон временных сегментов групп MRM использовалась фиксация времен удерживания (RTL). [6] Время анализа составило 23 минуты и дополнительно 2 минуты на обратную продувку. Для каждого пестицида были выбраны два MRM-перехода для количественного и качественного анализа. Однако для сокращения влияния матрицы при количественном анализе можно использовать различные переходы. Поэтому очень важно оценить данные матрицы перед настройкой метода количественной оценки.

Таблица 1. Параметры прибора для системы ГХ-МС-МС Agilent

ГХ	ГХ Agilent серии 7890
Автосамплер	Автосамплер Agilent 7693 и поток проб Шприц объемом 5 мкл (номер по каталогу 5181-5246), объем введения 1 мкл Растворитель для промывки после ввода пробы А (ацетон): 3 Растворитель для промывки после ввода пробы В (ацетонитрил): 3 Насосы для проб: 3
Газ-носитель	Гелий, постоянное давление
Испаритель	Универсальный многорежимный испаритель (ММ)
Температура испарителя	280 °С
Режим ввода пробы	Режим пульсации без деления потока
Давление ввода пробы в режиме пульсации	248 кПа до 1 мин
Продувочный поток к клапану разделения	50 мл/мин в течение 1 мин
Входное давление	126,5 кПа (время удерж. фикс.) во время анализа и 7 кПа во время обратной продувки
Фиксация комнатной температуры	Хлорпирифос-метил при 8,298 мин
Профиль термостата	100 °С в течение 2 мин, до 150 °С при 50 °С/мин, до 200 °С при 6 °С/мин, до 280 °С при 16 °С/мин и удержание в течение 6 мин
После анализа	2 мин при 280 °С
Технология капиллярных потоков	Purged Ultimate Union (G3182-61580) — для обратной продувки аналит. колонки и испарителя. Вспом. газ в системе электронного управления пневматикой: гелий, подведенный к Purged Ultimate Union
Выпускной трубопровод	Внешний диаметр 1,6 мм × внутренний диаметр 0,25 мм × 100 см, 316 послед. соед., поверх термостата
Доп. давление	27,5 кПа во время анализа и 517 кПа по время обратной продувки
Аналитическая колонка	HP-5MS UI, 0,25 мм × 15 м, 0,25 мкм (19091-431UI)
Соединения колонки	Между испарителем и Purged Ultimate Union (G3182-61580)
Рестриктор	Инертн. трубка из плавл. кварца, 0,65 м × 0,15 мм (160-7625-5)
Соединения рестриктора	Между Purged Ultimate Union и МС
МС	Трехквadrупольный ГХ-МС Agilent 7000
Режим	MRM
База данных	База данных пестицидов и загрязняющих веществ (G9250AA)
Температура в транспортной линии	280 °С
Температура источника	300 °С
Температура квадруполя	Q1 и Q2 = 150 °С
Задержка подачи растворителя	2,3 мин
Поток газа для соударений	Горячий газ — гелий (2,35 мл/мин), газ для соударений — N2 (1,5 мл/мин)
Разрешение МС	MS1 и MS2 = 1,2 а. е. м. (низкое разрешение или широкий диапазон)

Таблица 2. Расходные материалы

Флаконы	Темные, с местом для надписи, 100 шт./уп. (номер по каталогу 5182-0716)
Крышки для флаконов	Синие навинчивающиеся крышки, 100 шт./уп. (номер по каталогу 5182-0717)
Вкладыши для флаконов	Стекло толщиной 150 мкм с полимерным основанием, 100 шт./уп. (номер по каталогу 5183-2088)
Септа	Антипригарная усовершенствованная зеленого цвета, 11 мм, 50 шт./уп. (номер по каталогу 5183-4759)
Обжимные втулки к колонкам	С внутренним диаметром 0,4 мм, 85/15 Vespel/графит, 10 шт./уп. (номер по каталогу 5181-3323)
Уплотнительные кольца для лайнеров	Антипригарное уплотнительное кольцо для лайнера, 10 шт./уп. (номер по каталогу 5188-5365)
Технология капиллярных потоков	Purged Ultimate Union (номер по каталогу G3182-61580) Внутренняя гайка, 1 шт./уп. (номер по каталогу G2855-20530) Металлические ферулы SiTite для колонок с внутренним диаметром 0,10–0,25 мм, 10 шт./уп. (номер по каталогу 5188-5361)
Лайнеры испарителя	Лайнер Agilent Ultra Inert без деления потока, с одним сужением, со стекловолокном, 1 шт./уп. (номер по каталогу 5190-2293), 5 шт./уп. (номер по каталогу 5190-3163)

Таблица 3. Количественные и качественные MRM-переходы для 33 пестицидов

Аналиты (номера пиков на хроматограмме)	MRM 1 (СЕ)		MRM 2 (СЕ)	
Метамидофос (1)	141,0	95,0 (6)	95,0	79,0 (13)
Дихлорофос (2)	185,0	93,0 (15)	108,9	79,0 (5)
Ацефат (3)	136,0	42,0 (6)	136,0	94,0 (14)
Мевинфос (4)	127,0	109,0 (10)	191,9	127,0 (10)
2-фенилфенол (5)	169,9	115,0 (30)	169,9	141,0 (15)
Ометоат (6)	156,1	79,0 (15)	156,1	110,0 (20)
Диметоат (7)	125,0	47,0 (15)	143,0	111,0 (10)
Алтразин (8)	214,9	58,0 (11)	200,0	94,1 (20)
Линдан (9)	180,8	145,0 (12)	218,8	183,0 (20)
Диазинон (10)	304,0	178,9 (15)	178,9	121,0 (28)
Хлороталонил (11)	265,8	133,0 (53)	265,8	169,9 (28)
Хлорпирифос-метил (12)*	285,8	271,0 (16)	287,8	93,0 (26)
Винклозолин (13)	211,8	172,0 (15)	211,8	145,0 (15)
Карбарил (14)	143,9	116,0 (15)	143,9	89,0 (50)
Толклофос-метил (15)	264,8	250,0 (15)	264,8	93,0 (50)
Дихлорфлуанид (16)	223,9	123,0 (8)	223,9	77,0 (45)
Алдрин (17)	262,8	193,0 (30)	262,8	191,0 (30)
Малатион (18)	173,0	99,0 (15)	157,9	125,0 (5)
Дихлорбензофенон (19)	249,9	139,0 (5)	249,9	214,9 (15)
Пиримифос-этил (20)	318,0	166,0 (12)	333,1	318,0 (5)
Топилфлуанид (21)	237,9	137,0 (15)	237,9	91,1 (50)
Процимидон (22)	282,9	96,0 (10)	282,9	67,1 (40)
Эндрин (23)	262,8	193,0 (35)	262,8	191,0 (35)
Этион (24)	230,8	129,0 (25)	230,8	175,0 (35)
Эндосульфат сульфат (25)	271,7	236,8 (20)	386,7	253,0 (5)
ДДТ (26)	234,9	165,0 (20)	236,8	165,0 (5)
Трифенилфосфат (IS)	325,9	169,0 (30)	325,9	233,0 (27)
Эндринкетон (27)	316,7	101,0 (20)	316,7	245,0 (20)
Ипродион (28)	313,8	56,0 (20)	186,9	123,0 (25)
Фосмет (29)	159,9	77,0 (30)	159,9	133,1 (20)
Фосалон (30)	181,9	138,0 (5)	366,9	182,0 (5)
Перметрин (31)	183,0	168,1 (15)	183,0	153,1 (15)
Кумафос (32)	361,9	109,0 (15)	361,9	81,0 (35)
Дельтамерин (33)	180,9	152,0 (26)	252,8	93,0 (20)

* Для фиксации комнатной температуры использовался хлорпирифос-метил.

Результаты и обсуждение

Целью данного исследования была оценка производительности ГХ-МС с использованием следовых количеств репрезентативных пестицидов в шести различных матрицах, включая грушу, апельсин, клубнику, муку, перец и шпинат. Благодаря эффективной деактивации стекловаты лайнеры Agilent Ultra Inert обеспечивали высокую инертность, а также отличную защиту колонки и источника ионизации МС. Таким образом, использование лайнеров Ultra Inert улучшило форму пиков и воспроизводимость отклика, особенно для очень активных пестицидов. [7] В этом исследовании лайнер Ultra Inert со стекловатой также сравнивался с лайнером Siltek Cyclosplitter по влиянию на форму пиков и воспроизводимость откликов.

В данном исследовании оценка производительности системы включала следующие параметры: линейность в диапазоне от 1 до 100 нг/мл, предел количественного определения (ПКО), воспроизводимость ввода пробы при концентрации 10 нг/мл и воспроизводимость в зависимости от лайнера. Эти параметры были оценены для

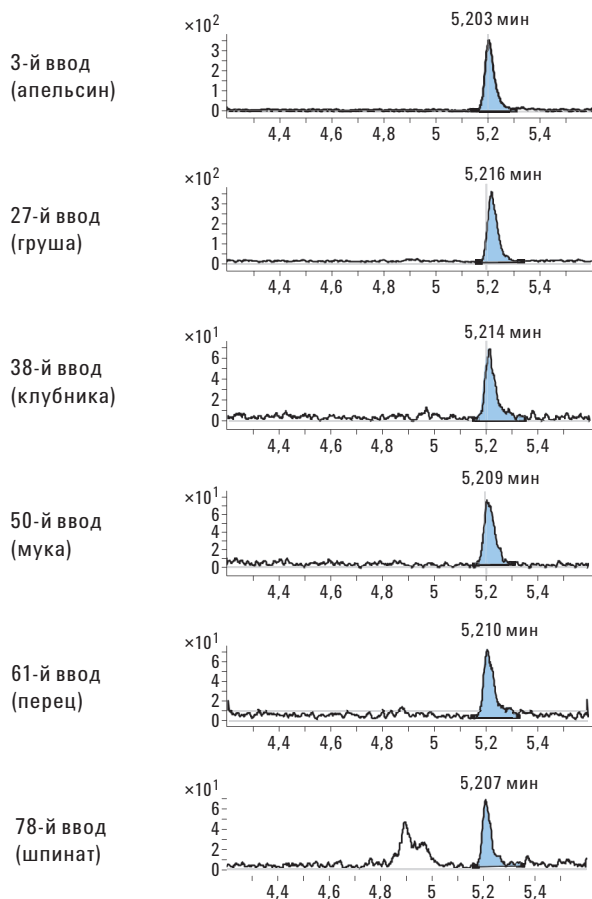
всех шести матриц. Также частью исследования был эффект матрицы, как в отношении влияния на результаты определения, так и воздействия на прочность системы. Некоторые пестициды показали совпадающие отклики в различных матрицах, но многие имели разные отклики в разных матрицах по причине либо усиления, либо подавления сигнала. Поэтому для достижения точных результатов количественного анализа важно использовать соответствующую матрицу калибровки.

Последовательность тестирования включала 10 вводов пробы по 10 нг/мл образцов для контроля качества в каждую матрицу в следующем порядке: апельсин, груша, клубника, мука, перец и шпинат. В эту последовательность также входили калибровочные стандарты и холостые растворы матрицы. Для каждого оцениваемого лайнера использовалось более 80 проб в последовательности. Так как ометоат является одним из самых сложных для анализа пестицидов, на который может негативно повлиять матрица, он используется на рис. 1 для демонстрации преимуществ использования лайнера Ultra Inert со стекловатой.

Ометоат

Лайнер Ultra Inert со стекловатой

Последовательность нескольких проб матрицы



Лайнер Restek Cyclosplitter

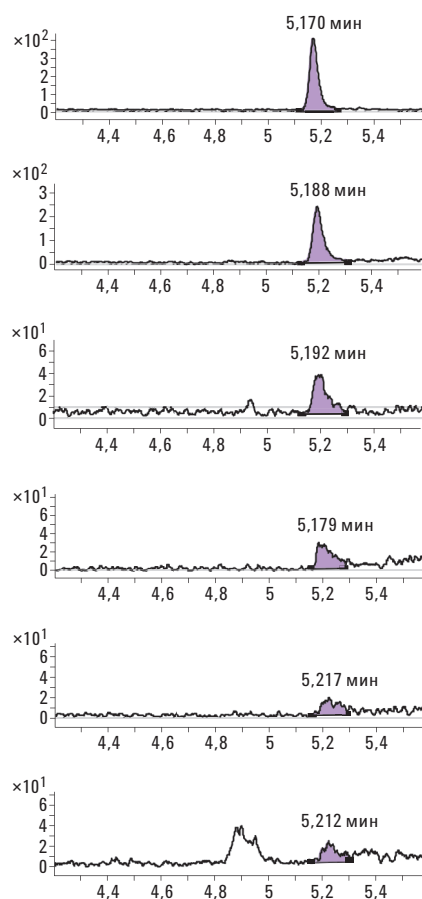


Рис. 1. Сравнение формы пиков для ометоата, полученных с использованием клиновидного лайнера Ultra Inert со стекловатой и двойного клиновидного лайнера Restek Siltek Cyclosplitter. Пробой являлась смесь пестицидов, разбавленная в каждой матрице до концентрации 10 нг/мл.

Анализ следовых количеств пестицидов в груше

На рис. 2 показаны хроматограммы, полученные с использованием трехквадрупольного ГХ в режиме MRM для холостой матрицы груши и матрицы груши с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. После тщательного отбора MRM-переходов на основе матриц, на хроматограмме холостого раствора матрицы груши все еще присутствуют пики некоторых примесей в нескольких MRM-переходах. Большая часть интерференций была хроматографически отделена и не оказала влияния на результаты количественной оценки. Однако имелся пик с таким же временем удерживания, как метамидофос. Эта интерференция привела к повышению ПКО целевого вещества до 5 нг/мл. То же самое произошло с 2-фенилфенолом, и ПКО для него был увеличен до 5 нг/мл. Ометоат и эндринкетон дают низкий отклик (рис. 2), но оба они характеризуются приемлемым соотноше-

нием «сигнал — шум» при 1 нг/мл. Отклик дельтаметрина был всегда низким. Хотя он обнаруживался при концентрации 1 млрд д. с коэффициентом соотношения «сигнал — шум» 3, было более рационально повысить ПКО целевого вещества до 5 нг/мл. Для многих пестицидов могли быть получены более низкие значения ПКО (< 1 нг/мл) в матрице груши с приемлемыми коэффициентами «сигнал — шум». Эти пестициды отмечены в таблице 4 звездочками. В таблице 4 показаны все результаты количественного определения, кроме метамидофоса, 2-фенилфенола и дельтаметрина. Все 30 других пестицидов достигли значения ПКО 1 нг/мл или ниже для матрицы груши. Воспроизводимость 10 вводов пробы для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл была превосходной и показала ОСО менее 15% для всех 33 пестицидов, даже для таких сложных для анализа объектов, как ометоат, ацефат и ДДТ.

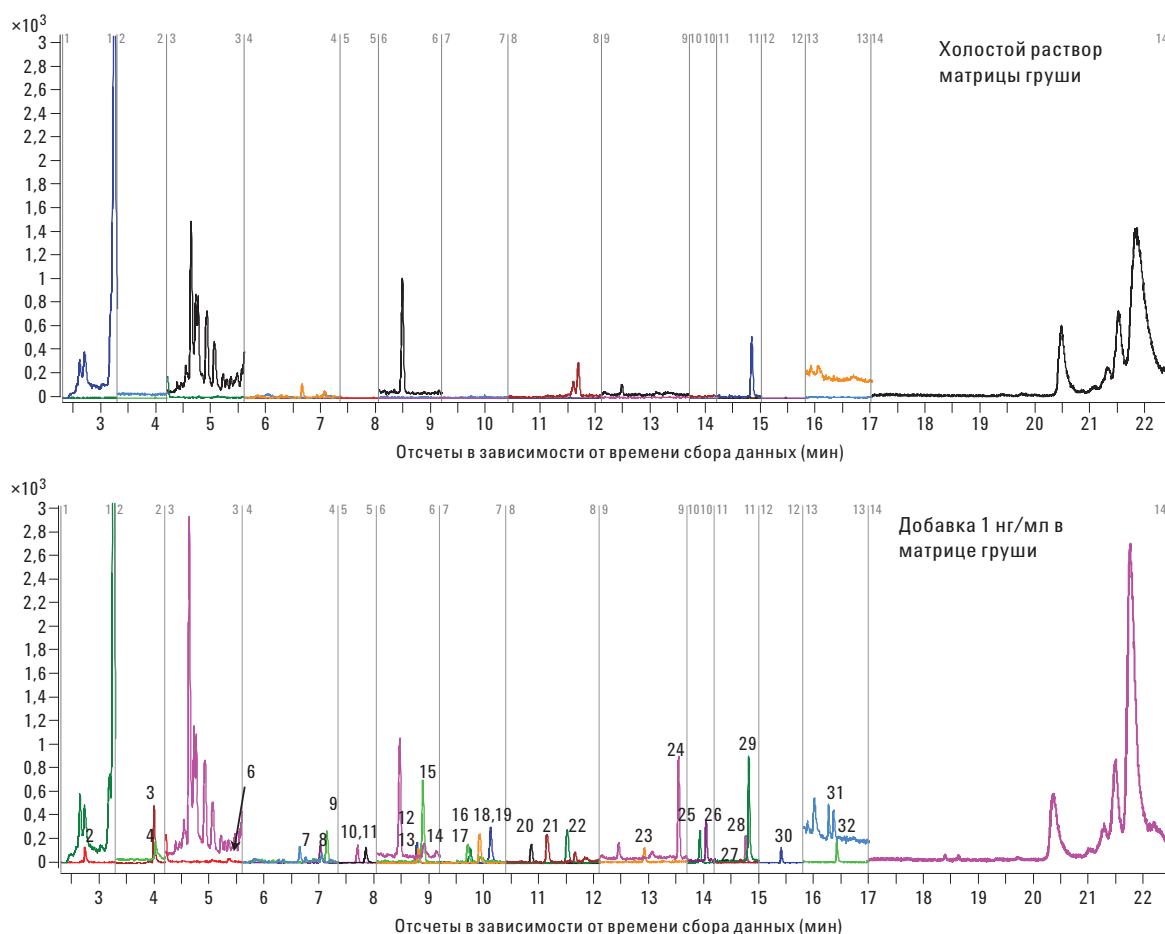


Рис. 2. Хроматограммы, полученные с использованием трехквадрупольного ГХ в режиме MRM, для холостой матрицы груши и матрицы груши с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Метамидофос (1), 2-фенилфенол (5) и дельтаметрин (33) не определялись при концентрации 1 нг/мл в матрице груши из-за низкого отклика или примесей матрицы.

Таблица 4. Результаты количественного анализа (матрица груши)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы груши с концентрацией 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	10,7	8,9	8,5	9,7	5	0,9859
Дихлорофос *	3,5	3,5	1,5	1,4	1	0,9885
Мевинфос	2,5	1,4	2,0	1,2	1	0,9938
Ацефат	4,5	5,6	3,6	2,5	1	0,9924
2-фенилфенол	2,2	1,4	1,6	2,9	5	0,9949
Ометоат	6,9	9,0	4,7	4,3	1	0,9936
Диметоат	3,1	2,9	2,6	1,6	1	0,9899
Алтразин *	1,4	2,1	2,0	1,8	1	0,9842
Линдан *	1,9	1,7	1,7	1,5	1	0,9836
Диазинон *	1,6	2,5	2,0	0,9	1	0,9962
Хлороталонил *	3,8	6,2	3,3	1,3	1	0,9953
Хлорпирифос-метил *	1,7	1,6	2,4	1,3	1	0,9970
Винклозолин *	3,2	4,4	3,0	1,0	1	0,9955
Толклофос-метил *	2,1	2,3	3,1	1,0	1	0,9965
Карбарил	1,8	6,5	1,3	2,1	1	0,9935
Дихлорфлуанид *	2,3	2,7	2,3	1,9	1	0,9958
Альдрин *	2,0	1,7	2,4	2,4	1	0,9953
Малатион *	2,9	2,3	1,8	1,6	1	0,9975
Дихлорбензофенон *	2,8	1,9	2,4	0,8	1	0,9959
Пиримифос-этил *	3,5	4,0	1,7	2,5	1	0,9944
Толлфлуанид *	1,7	2,2	3,1	2,1	1	0,9945
Процимидон *	1,9	1,2	1,9	1,3	1	0,9942
Эндрин *	4,0	2,2	3,0	1,2	1	0,9971
Этион *	3,5	1,0	2,1	2,1	1	0,9958
Эндосульфат сульфат *	2,0	3,5	2,0	0,9	1	0,9987
ДДТ *	8,2	11,9	13,6	9,3	1	0,9965
Эндринкетон	4,9	6,0	6,2	2,5	1	0,9989
Ипродион *	2,6	3,6	3,0	1,4	1	0,9998
Фосмет *	2,5	5,6	6,1	3,7	1	0,9983
Фосалон	1,4	2,8	4,4	3,0	1	0,9937
Перметрин	2,0	2,7	3,0	1,9	1	0,9998
Кумафос *	2,2	5,2	4,5	2,5	1	0,9972
Дельтамерин	5,0	7,5	3,5	7,3	5	0,9973

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Анализ следовых количеств пестицидов в апельсине

На рис. 3 показаны MRM-хроматограммы, полученные с использованием трехкварупольного ГХ, для холостого раствора матрицы апельсина и матрицы апельсина с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Матрица апельсина содержит меньше интерференций, что видно из хроматограммы. Пики, близкие к дельтаметрину по параметрам удерживания, не оказали влияния на его анализ. Хотя в холостом растворе матрицы апельсина присутствовал 2-фенилфенол, ПКО 1 нг/мл был достигнут благодаря сильному отклику и относительному отсутствию посторонних компонентов в матрице. В общей сложности

для 32 пестицидов был достигнут ПКО 1 нг/мл, кроме дельтаметрина, для которого ПКО составил 5 нг/мл. Пестициды, для которых может быть достигнуто более низкое значение ПКО (< 1 нг/мл), отмечены в таблице 5 звездочкой. В таблице 5 показаны результаты количественного анализа и хорошие параметры линейности для матрицы апельсина. Воспроизводимость 10 вводов пробы для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл была превосходной для большей части аналитов и показала ОСО менее 15%. ОСО для ДДТ было немного выше 15% по данным 10 вводов пробы, что связано с его пониженным откликом в матрице апельсина.

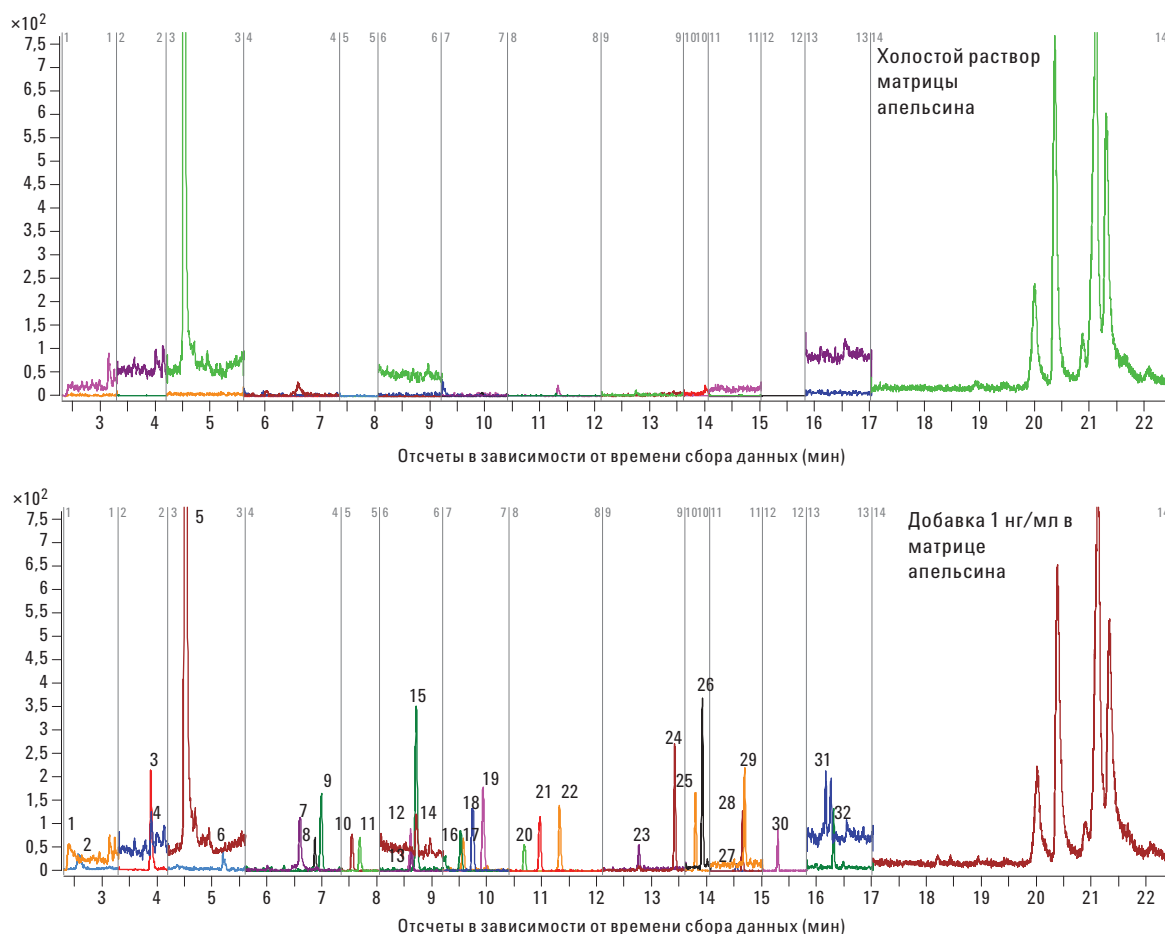


Рис. 3. Хроматограммы, полученные с использованием трехкварупольного ГХ в режиме MRM для холостого раствора матрицы апельсина и матрицы апельсина с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Дельтамерин (33) не определялся при 1 нг/мл в матрице апельсина из-за низкого отклика.

Таблица 5. Результаты количественного анализа (матрица апельсина)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы апельсина 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	4,9	3,2	5,8	4,5	1	0,9966
Дихлорофос *	1,8	2,3	6,2	1,5	1	0,9996
Мевинфос*	2,6	2,2	8,4	0,7	1	0,9995
Ацефат	11,2	4,4	10,3	8,6	1	0,9996
2-фенилфенол*	1,2	1,4	3,9	1,5	1	0,9977
Ометоат	12,0	8,9	9,5	14,6	1	0,9993
Диметоат	5,6	2,8	8,2	5,5	1	0,9995
Алтразин *	1,2	2,0	5,7	1,0	1	0,9998
Линдан *	2,5	2,8	5,2	1,4	1	0,9997
Диазинон *	1,5	2,8	3,0	2,1	1	0,9971
Хлороталонил *	3,3	2,0	4,7	4,0	1	0,9987
Хлорпирифос-метил *	3,2	3,3	2,9	1,6	1	0,9996
Винклозолин *	2,1	2,6	7,1	1,8	1	0,9998
Толклофос-метил *	1,6	2,1	2,8	1,1	1	0,9999
Карбарил	3,9	4,0	3,4	4,1	1	0,9991
Дихлорфлуанид *	4,1	4,3	8,3	2,4	1	0,9965
Альдрин *	2,1	3,5	2,7	2,0	1	0,9997
Малатион *	4,2	4,0	4,5	2,2	1	0,9983
Дихлорбензофенон *	2,2	1,1	3,2	2,7	1	0,9999
Пиримифос-этил *	3,0	2,2	5,0	1,3	1	0,9981
Толлфлуанид *	3,4	3,0	5,6	1,9	1	0,9976
Процимидон *	1,2	1,5	3,1	0,9	1	0,9993
Эндрин *	2,9	1,7	3,2	2,9	1	0,9983
Этион *	6,6	6,9	7,9	3,5	1	0,9937
Эндосульфат сульфат *	6,4	3,1	8,4	3,7	1	0,9995
ДДТ *	14,1	15,1	15,8	11,3	1	0,9924
Эндринкетон	6,2	8,0	8,1	3,4	1	0,9987
Ипродион *	4,0	3,3	7,9	1,1	1	0,9992
Фосмет *	11,6	9,5	9,3	9,5	1	0,9993
Фосалон*	5,7	6,3	5,8	4,8	1	0,9955
Перметрин	2,4	2,2	4,0	1,7	1	0,9999
Кумафос *	7,0	7,4	7,6	7,7	1	0,9979
Дельтамерин	5,6	6,1	4,3	7,1	5	0,9993

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Анализ следовых количеств пестицидов клубники

На рис. 4 показаны MRM-хроматограммы, полученные с использованием трехквadrупольного ГХ, для холостого раствора матрицы клубники и матрицы клубники с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Для матрицы клубники было отмечено отсутствие посторонних компонентов для всех MRM-переходов, кроме 2-фенилфенола. Пики компонентов матрицы, близкие к 2-фенилфенолу по параметрам удерживания, привели к повышению ПКО для него до 5 нг/мл. ПКО метамидофоса, ометоата и дельтаметрина также составил 5 нг/мл из-за низких значений откликов пробы с концентрацией

1 нг/мл. Пестициды, для которых может быть получено более низкое значение ПКО (< 1 нг/мл) в матрице клубники, отмечены в таблице 6 звездочкой. В таблице 6 показаны результаты количественного анализа и хорошие параметры линейности отклика. Воспроизводимость 10 вводов пробы для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл для большей части аналитов характеризовалась значением ОСО менее 15%. Воспроизводимость для ометоата была > 20% ОСО. Интересно, что для ДДТ наблюдалась хорошая воспроизводимость с < 10% ОСО. Результаты показали, что матрица оказывала разное влияние на отклик пестицидов (MRM-переходы).

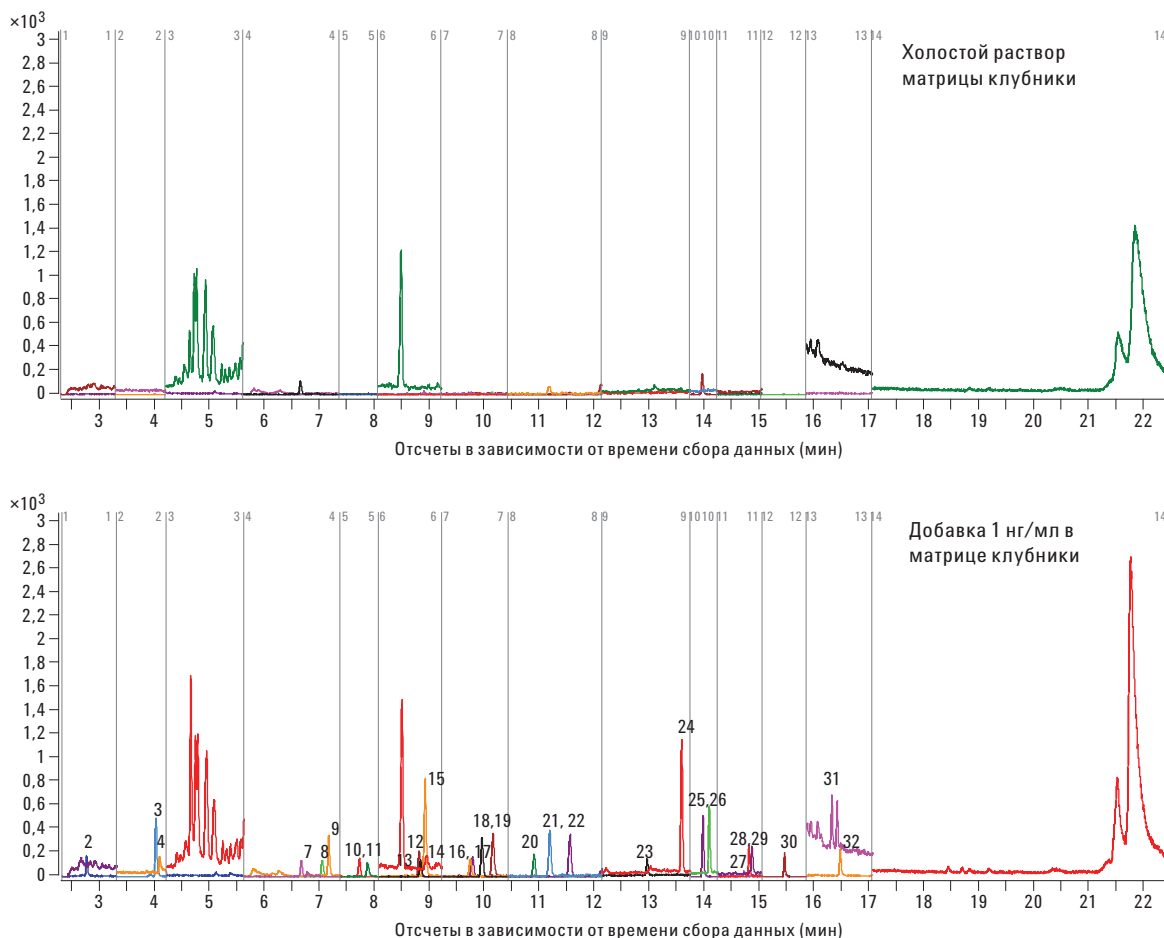


Рис. 4. Хроматограммы, полученные с использованием трехквadrупольного ГХ в режиме MRM для холостого раствора матрицы клубники и матрицы клубники с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Метамидофос (1), 2-фенилфенол (5), ометоат (6) и дельтаметрин (33) не определялись при >1 нг/мл в матрице клубники из-за низкого отклика или посторонних примесей.

Таблица 6. Результаты качественного анализа (матрица клубники)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы клубники 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	7,8	5,1	5,5	4,2	5	0,9845
Дихлорофос *	2,0	1,8	3,5	2,0	1	0,9915
Мевинфос*	1,4	3,5	1,3	2,1	1	0,9914
Ацефат	14,4	16,5	12,8	15,5	1	0,9946
2-фенилфенол	2,5	1,9	2,7	4,3	5	0,9946
Ометоат	26,1	27,2	20,9	24,1	5	0,9998
Диметоат*	5,1	7,0	5,3	10,2	1	0,9940
Алтразин *	2,4	2,7	1,3	2,4	1	0,9936
Линдан *	1,7	2,0	1,7	1,8	1	0,9914
Диазинон *	1,0	1,7	2,4	1,8	1	0,9910
Хлороталонил *	4,6	5,0	3,8	4,5	1	0,9885
Хлорпирифос-метил *	2,2	3,9	2,4	2,3	1	0,9920
Винклозолин *	2,4	2,0	1,8	1,8	1	0,9930
Толклофос-метил *	1,0	1,5	2,0	0,9	1	0,9915
Карбарил	5,2	6,2	4,6	7,0	1	0,9968
Дихлорфлуанид *	4,3	6,2	4,1	4,8	1	0,9900
Альдрин *	2,7	2,5	3,1	2,6	1	0,9935
Малатион *	2,3	3,1	3,2	3,6	1	0,9901
Дихлорбензофенон *	1,4	1,3	1,2	1,5	1	0,9937
Пиримифос-этил *	1,6	2,8	1,8	3,5	1	0,9907
Толпилфлуанид *	7,8	9,0	6,3	6,9	1	0,9922
Процимидон *	1,7	2,0	1,2	1,8	1	0,9931
Эндрин *	2,5	2,3	2,8	1,6	1	0,9953
Этион *	2,2	2,3	1,9	1,9	1	0,9939
Эндосульфат сульфат *	3,5	3,5	2,6	3,3	1	0,9962
ДДТ *	9,7	12,0	7,2	8,3	1	0,9931
Эндринкетон	5,1	5,3	4,0	5,2	1	0,9941
Ипродион *	3,0	2,2	3,0	1,8	1	0,9944
Фосмет *	10,4	9,8	9,6	9,7	1	0,9897
Фосалон	5,9	3,3	4,5	3,7	1	0,9914
Перметрин	1,3	1,9	2,3	2,7	1	0,9954
Кумафос *	7,1	7,8	7,0	6,1	1	0,9939
Дельтамерин	5,0	7,0	9,5	11,6	5	0,9897

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Анализ следовых количеств пестицидов в муке

На рис. 5 показаны MRM-хроматограммы, полученные с использованием трехквadrupольного ГХ, для холостого раствора матрицы муки и матрицы муки с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Для матрицы муки было отмечено отсутствие посторонних компонентов для всех MRM-переходов, кроме 2-фенилфенола. Для ПКО карбарила было задано значение 5 нг/мл по причине низкого отклика для муки. Для всех 32 пестицидов был достигнут ПКО 1 нг/мл. Козлюирование с интерферирующим пиком оказало менее чем 20% влияние на отклик 2-фенилфенола при уровне 1 нг/мл.

Отклик метамидофоса, ометоата и дельтаметрина для муки был хорошим и ПКО для этих аналитов достиг 1 нг/мл. Пестициды, для которых может быть получено более низкое значение ПКО (< 1 нг/мл) в матрице муки, отмечены в таблице 7 звездочкой. В таблице 7 показаны результаты количественного анализа и хорошие параметры линейности отклика. Воспроизводимость 10 вводов пробы для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл для всех аналитов характеризовалась значением ОСО менее 15%.

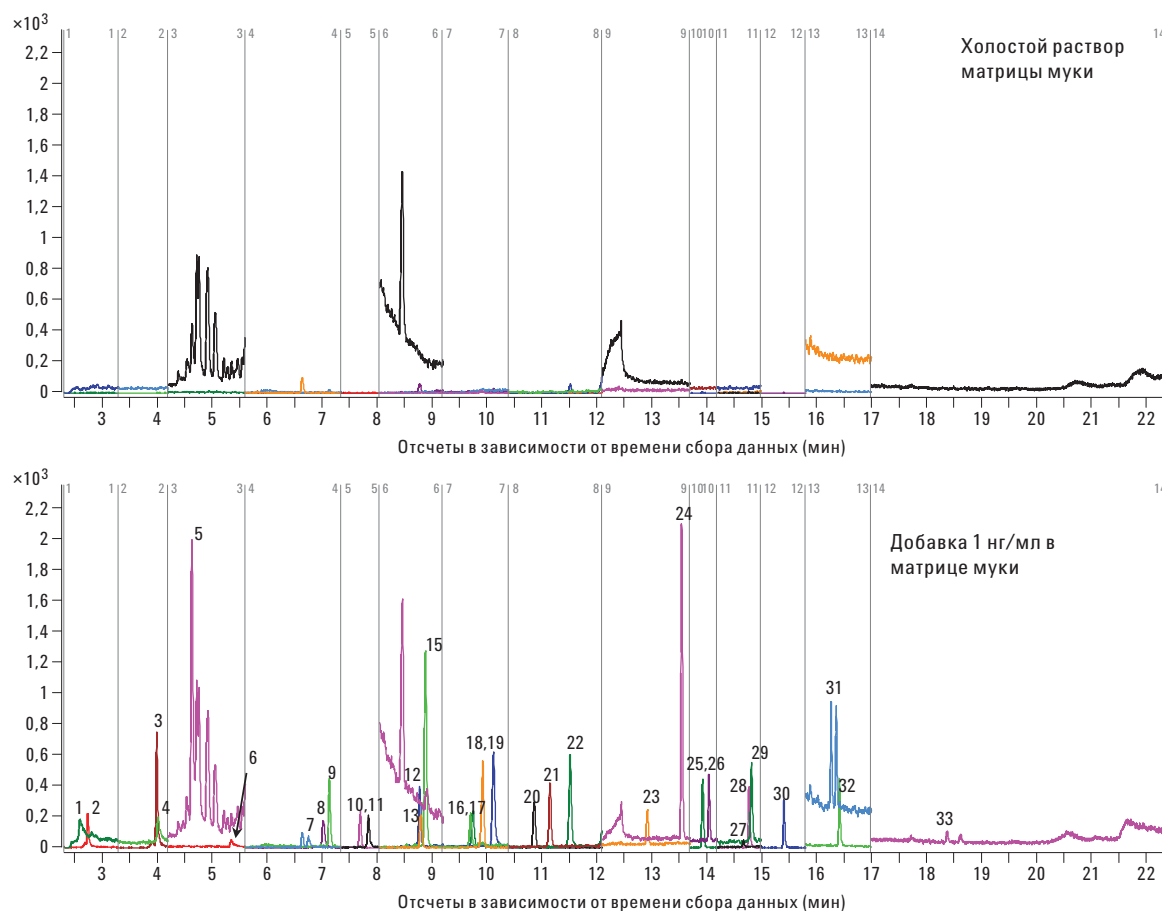


Рис. 5. Хроматограммы, полученные с использованием трехквadrupольного ГХ в режиме MRM для холостого раствора матрицы муки и матрицы муки с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Карбарил (14) не определялся при 1 нг/мл в матрице муки из-за низкого отклика.

Таблица 7. Результаты количественного анализа (матрица муки)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы муки 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	3,4	2,8	4,4	3,4	1	0,9983
Дихлорофос *	1,1	2,4	2,1	2,8	1	0,9960
Мевинфос*	1,2	1,1	1,5	1,3	1	0,9960
Ацефат	7,9	4,4	4,9	3,3	1	0,9994
2-фенилфенол	1,3	2,3	1,8	4,0	1	0,9929
Ометоат	13,4	10,7	4,5	3,9	1	0,9991
Диметоат*	4,9	4,3	4,6	3,6	1	0,9953
Алтразин *	2,7	2,0	1,8	2,3	1	0,9974
Линдан *	2,5	2,1	2,1	1,8	1	0,9947
Диазинон *	3,4	4,0	4,7	2,9	1	0,9943
Хлороталонил *	4,2	3,7	3,4	4,6	1	0,9945
Хлорпирифос-метил *	3,3	2,9	3,6	2,4	1	0,9954
Винклозолин *	2,4	2,2	2,4	2,4	1	0,9966
Толклофос-метил *	2,5	2,3	2,3	1,9	1	0,9958
Карбарил	6,5	7,9	7,8	12,5	5	0,9956
Дихлорфлуанид *	4,5	5,1	4,0	4,9	1	0,9975
Альдрин *	2,7	1,9	2,8	1,4	1	0,9968
Малатион *	3,6	3,4	2,9	2,5	1	0,9959
Дихлорбензофенон *	1,2	1,8	1,4	1,4	1	0,9965
Пиримифос-этил *	4,1	5,1	3,9	2,8	1	0,9956
Толлфлуанид *	5,7	5,9	3,0	5,8	1	0,9968
Процимидон *	1,6	1,2	2,1	1,1	1	0,9976
Эндрин *	2,3	3,1	2,5	2,1	1	0,9966
Этион *	4,8	4,7	4,0	2,8	1	0,9932
Эндосульфат сульфат *	9,2	8,1	8,5	6,8	1	0,9963
ДДТ *	15,1	12,6	9,2	15,0	1	0,9933
Эндринкетон	7,4	10,9	5,1	8,3	1	0,9971
Ипродион *	7,5	5,8	6,1	8,2	1	0,9952
Фосмет *	5,6	4,9	3,2	5,1	1	0,9970
Фосалон*	4,1	4,2	2,9	3,2	1	0,9979
Перметрин	3,4	3,0	2,1	1,7	1	0,9976
Кумафос *	7,9	6,4	4,5	4,7	1	0,9964
Дельтамерин	7,7	9,9	9,3	7,5	1	0,9963

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Анализ следовых количеств пестицидов в перце

На рис. 6 показаны MRM-хроматограммы, полученные с использованием трехквadrupольного ГХ, для холостого раствора матрицы перца и матрицы перца с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Так же как для матрицы муки и клубники, матрицы перца не содержала посторонних компонентов для всех MRM-переходов. Хотя в холостом растворе перца присутствовал 2-фенилфенол, значение ПКО 1 нг/мл было достигнуто благодаря сильному отклику и относительному отсутствию посторонних компонентов в матрице. ПКО ометоата

составил 5 нг/мл из-за низкого отклика пробы с концентрацией 1 нг/мл. Для всех остальных 32 пестицидов был достигнут ПКО 1 нг/мл. Пестициды, для которых может быть получено более низкое значение ПКО (< 1 нг/мл), отмечены в таблице 8 звездочкой. В таблице 8 показаны результаты количественного анализа для матрицы перца. Как и для матрицы апельсина, ОСО для ДДТ было близко к 15%, что требует внимания при анализе большого количества проб. Для всех остальных аналитов была достигнута превосходная воспроизводимость системы.

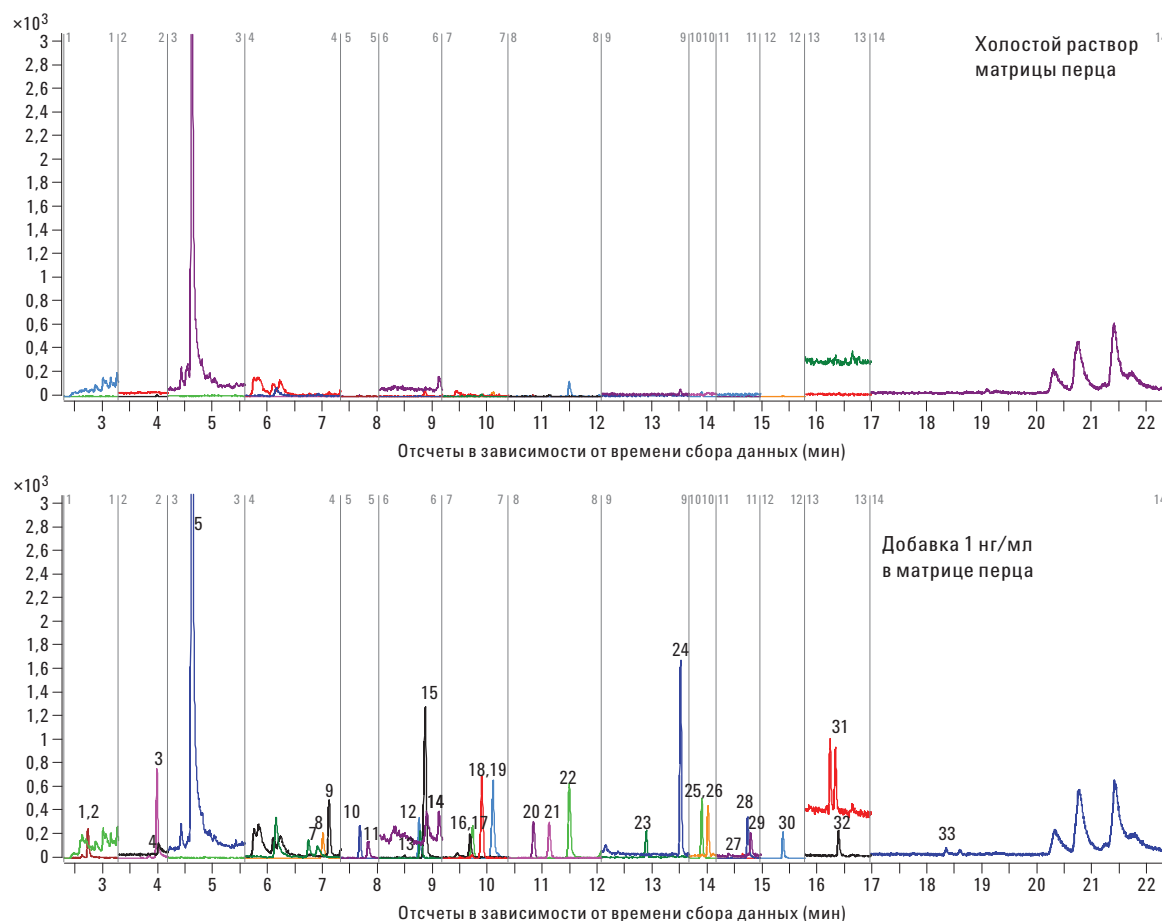


Рис. 6. Хроматограммы, полученные с использованием трехквadrupольного ГХ в режиме MRM для холостого раствора матрицы перца и матрицы перца с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Ометоат (6) не определялся при 1 нг/мл в матрице перца из-за низкого отклика.

Таблица 8. Результаты количественного анализа (матрица перца)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы перца 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	4,9	3,1	4,4	2,9	1	0,9967
Дихлорофос *	2,3	1,8	1,7	1,9	1	0,9975
Мевинфос*	1,7	0,7	1,2	2,2	1	0,9948
Ацефат	9,8	3,6	4,2	6,4	1	0,9891
2-фенилфенол*	1,2	0,9	1,3	2,6	1	0,9914
Ометоат	13,0	9,3	6,7	8,2	5	0,9983
Диметоат*	4,0	2,7	1,6	5,2	1	0,9866
Алтразин *	1,8	1,3	1,0	1,4	1	0,9949
Линдан *	1,3	1,5	3,0	2,0	1	0,9853
Диазинон *	1,7	2,3	1,7	2,5	1	0,9924
Хлороталонил *	4,6	2,3	2,1	4,3	1	0,9930
Хлорпирифос-метил *	1,7	1,5	2,0	3,8	1	0,9935
Винклозолин *	1,5	3,1	2,3	3,5	1	0,9946
Толклофос-метил *	1,5	0,9	3,3	2,4	1	0,9949
Карбарил	3,5	3,7	1,1	4,9	1	0,9957
Дихлорфлуанид *	4,3	4,7	3,0	2,3	1	0,9910
Альдрин *	2,5	2,1	1,8	1,9	1	0,9939
Малатион *	2,4	1,7	1,7	4,5	1	0,9904
Дихлорбензофенон *	0,8	1,7	1,2	2,6	1	0,9922
Пиримифос-этил *	2,1	1,5	1,6	3,7	1	0,9932
Толлфлуанид *	5,0	5,5	2,1	3,9	1	0,9815
Процимидон *	2,5	3,1	2,4	1,7	1	0,9950
Эндрин *	2,5	3,8	3,2	2,7	1	0,9929
Этион *	2,0	1,9	1,6	4,5	1	0,9859
Эндосульфат сульфат *	7,3	3,3	4,8	4,8	1	0,9943
ДДТ *	14,9	14,3	16,9	15,9	1	0,9863
Эндринкетон	7,6	7,2	8,3	9,3	1	0,9913
Ипродион *	3,3	4,3	4,8	4,9	1	0,9954
Фосмет *	9,0	6,3	4,7	6,7	1	0,9902
Фосалон*	3,5	2,9	2,8	5,2	1	0,9885
Перметрин	2,6	3,3	3,3	3,3	1	0,9868
Кумафос *	7,1	5,8	5,9	7,9	1	0,9831
Дельтамерин	5,5	3,9	5,8	5,2	1	0,9981

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Анализ следовых количеств пестицидов в шпинате

Матрица шпината широко известна своей сложностью, что связано с ее комплексным составом и повторяющимся подавлением сигнала. На рис. 7 показаны MRM-хроматограммы, полученные с использованием трехквадрупольного ГХ, для холостого раствора матрицы шпината и матрицы шпината с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Матрица вызвала снижение величины отклика или искажение формы пиков для метамидофоса, дихлорофоса, ацефата, ометоата, карбарила и дельтаметрина при 1 нг/мл. Поэтому ПКО для этих пестицидов в шпинате был установлен на уровне 5 нг/мл. Большая часть распространенных MRM-переходов для линдана (180,8 > 145) не может использоваться для количественного анализа из-за влияния фоновых примесей. В результате для количественного анализа использовался менее распространенный MRM-переход

(218,8 > 183). Более чем для половины пестицидов (отмеченных звездочкой в таблице 9) было получено более низкое значение ПКО (< 1 нг/мл) в шпинате. В таблице 9 показаны результаты количественного анализа и хорошие параметры линейности отклика. Воспроизводимость 10 вводов пробы для контроля качества с концентрацией 10 нг/мл для большей части аналитов характеризовалась значением ОСО менее 15%. Для ДДТ, ометоата, эндосульфана сульфата и эндринкетона значение ОСО составило более 15%. Кроме того, для ацефата, карбарила, фосмета и ипродиона отмечалась небольшая склонность к снижению отклика. Поэтому для анализа нескольких проб может требоваться более частая смена лайнера. Дихлорфлуанид и толилфлуанид являются основными соединениями-маркерами. Их недостаточная устойчивость в экстракте шпината привела к более высокому ОСО, чем в других матрицах.

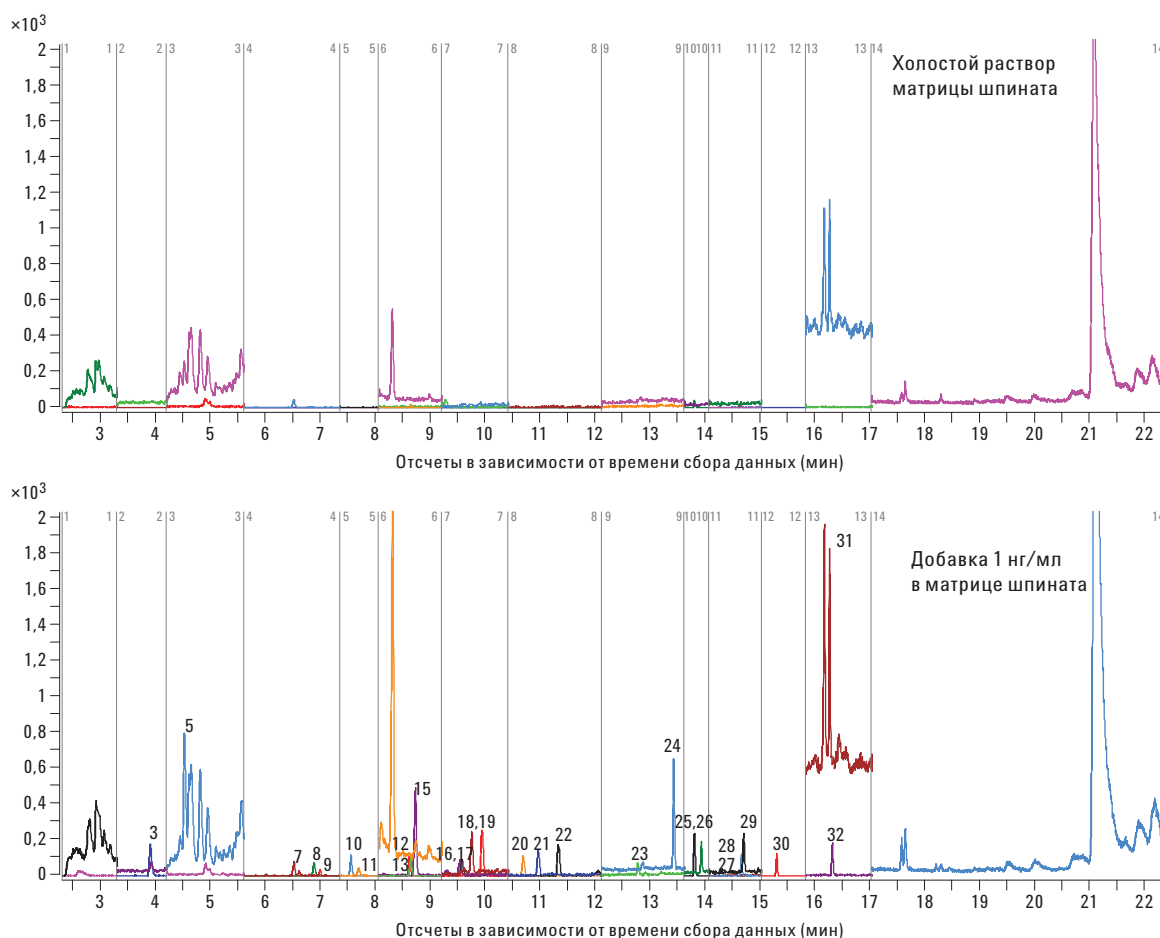


Рис. 7. Хроматограммы, полученные с использованием трехквадрупольного ГХ в режиме MRM для холостого раствора матрицы шпината и матрицы шпината с добавкой 1 нг/мл стандартной смеси пестицидов. Идентификация пиков представлена в таблице 3. Метамидофос (1), дихлорфос (2), ацефат (4), ометоат (6), карбарил (14) и дельтаметрин (33) не определялись при 1 нг/мл в матрице шпината из-за низкого отклика или посторонних примесей.

Таблица 9. Результаты количественного анализа (матрица шпината)

Пестициды	ОСО(%) для n = 10 вводов пробы шпината 10 нг/мл				ПКО (нг/мл)	R ² (ПКО – 100 нг/мл)
	Лайнер UI номер 1	Лайнер UI номер 2	Лайнер UI номер 3	Лайнер UI номер 4		
Метамидофос	4,9	3,0	4,4	4,2	5	0,9992
Дихлорофос	1,4	4,1	2,9	1,2	5	0,9977
Мевинфос	2,6	3,6	2,1	2,2	1	0,9989
Ацефат	11,3	7,1	9,5	7,2	5	0,9999
2-фенилфенол	3,1	1,9	6,2	4,6	1	0,9985
Ометоат	19,1	11,1	10,2	14,0	5	0,9970
Диметоат*	4,7	4,9	4,1	7,0	1	0,9997
Алтразин *	1,7	1,7	1,6	2,1	1	0,9970
Линдан *	6,0	7,1	8,0	3,7	1	0,9980
Диазинон *	2,2	3,1	1,5	1,4	1	0,9996
Хлороталонил *	5,5	12,7	8,6	4,3	1	0,9989
Хлорпирифос-метил *	2,4	2,4	2,3	1,9	1	0,9996
Винклозолин *	2,1	1,9	2,4	2,2	1	0,9991
Толклофос-метил *	1,5	1,1	1,6	1,3	1	0,9998
Карбарил	9,7	10,2	13,0	8,6	5	0,9990
Дихлорфлуанид	11,5	18,2	10,9	8,4	1	0,9992
Альдрин *	3,1	1,9	1,6	1,8	1	0,9985
Малатион *	2,7	3,6	2,1	4,5	1	0,9995
Дихлорбензофенон *	1,4	0,9	0,9	1,8	1	0,9998
Пиримифос-этил *	2,7	4,1	2,9	2,8	1	0,9997
Толилфлуанид	13,0	18,7	11,8	9,6	1	0,9981
Процимидон *	1,4	1,4	1,4	1,3	1	0,9993
Эндрин	5,1	5,3	3,0	2,5	1	0,9992
Этион *	2,2	5,1	5,7	2,3	1	0,9988
Эндосульфат сульфат *	6,5	17,4	10,0	4,9	1	0,9991
ДДТ *	45,5	37,9	32,1	15,7	1	0,9897
Эндринкетон	13,3	22,0	10,4	15,8	1	0,9991
Ипродион *	9,5	12,5	9,5	4,7	1	0,9987
Фосмет *	10,5	11,1	8,8	12,6	1	0,9992
Фосалон*	3,6	5,7	3,6	5,4	1	0,9996
Перметрин	1,2	3,9	2,8	2,2	1	0,9985
Кумафос *	6,9	9,1	4,7	7,8	1	0,9992
Дельтамерин	6,8	6,0	5,0	5,2	5	0,9983

* Пестициды, для которых может быть достигнуто меньшее значение ПКО с использованием текущего метода.

Заключение

Многокомпонентный следовый анализ пестицидов в матрицах пищевых продуктов методом ГХ-МС и ГХ-МС-МС всегда был непростой задачей. Разные матрицы показали различное влияние на аналиты, особенно такие активные соединения как ометоат, ДДТ и ацефат. Матрица может оказать влияние на количественную оценку, привести к более низкому отклику (более высокому ПКО) и/или плохой форме пиков. Поэтому для достижения точных и надежных результатов количественного анализа важно использовать соответствующую матрицу калибровочную кривую.

Воспроизводимость (% ОСО факторов отклика) для 10 вводов пробы в различных матрицах показана на рис. 8. Обратная продувка и лайнер Agilent Ultra Inert со стекловатой могут эффективно защитить всю систему и повысить продолжительность ее службы. Однако для сложных матриц, таких как шпинат, при анализе большого количества проб, требуется больше внимания к отслеживанию формы пиков и воспроизводимости для активных аналитов.

Данное исследование использования трехкратного ГХ для анализа 33 репрезентативных пестицидов в шести матрицах растительных пищевых продуктов показало предел количественного определения (ПКО) 1 нг/мл и менее, а также превосходную линейность от ПКО до 100 млрд д. и отличную воспроизводимость 10 вводов пробы с 10 нг/мл. В некоторых матрицах оказалось невозможным достичь ПКО 1 нг/мл для метамидофоса, ометоата, карбарила и дельтаметрина. Превосходная линейность ($R^2 > 0,99$) и воспроизводимость анализа (% ОСО < 15%) были достигнуты для большей части пестицидов в исследуемых матрицах.

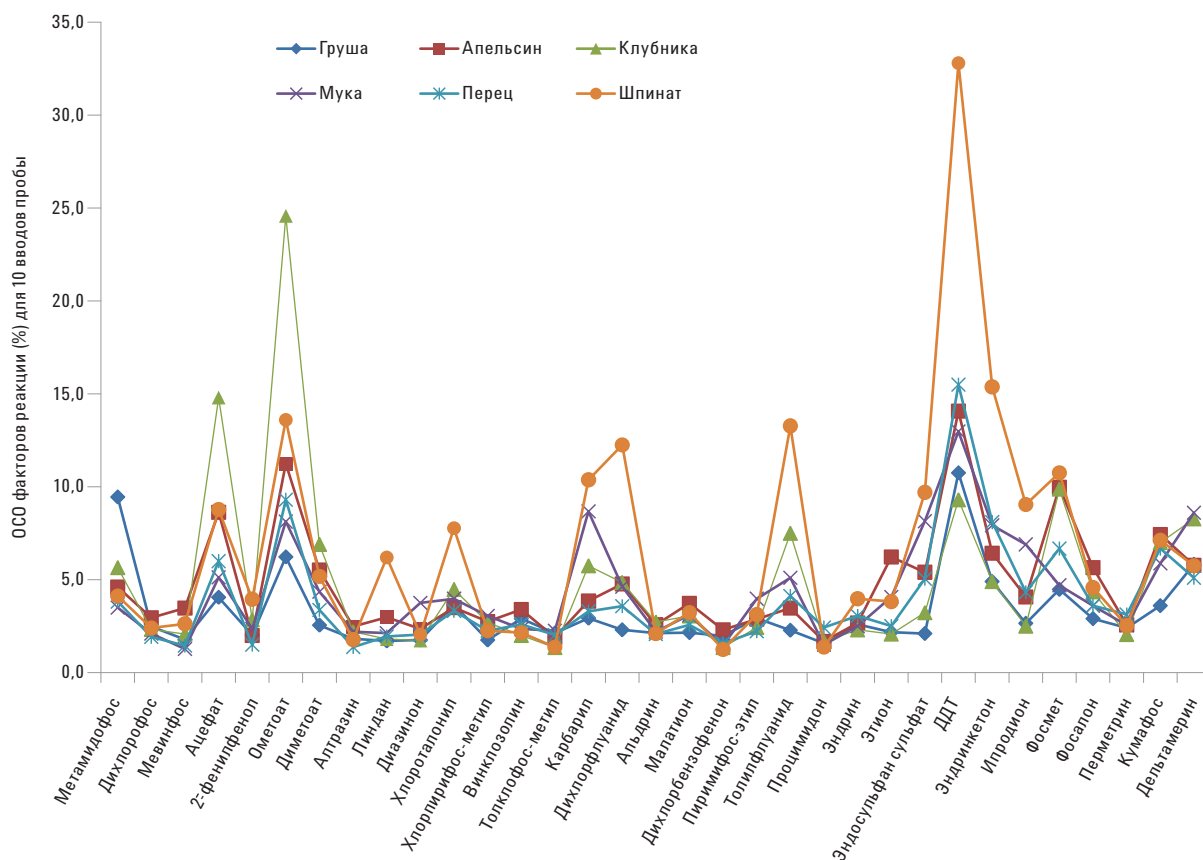


Рис. 8. Воспроизводимость (% ОСО факторов реакции) для 10 вводов пробы в различных матрицах

Литература

1. M. Anastassiades and S.J. Lehotay, "Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Produce," J. AOAC Int., 2003, 86, 412-431 [М. Анастассиадес и С.Дж. Леотэй, «Быстрый и простой в применении метод определения следовых количеств нескольких пестицидов с использованием ацетонитриловой экстракции/разделения и дисперсионной твердофазной экстракции», J. AOAC Int., 2003, 86, 412-431].
2. L. Zhao, D. Schultz, and J. Stevens, "Analysis of Pesticide Residues in Apple Using Agilent SampliQ QuEChERS AOAC Kits by GC/MS," Agilent Technologies publication 5990-4068EN [Л. Цяо, Д. Шульц и Дж. Стивенс, «Анализ следовых количеств пестицидов в яблоках методом ГХ-МС с использованием наборов Agilent SampliQ QuEChERS AOAC», публикация Agilent Technologies 5990-4068RU].
3. L. Zhao and J. Stevens, "Analysis of Pesticide Residues in Spinach Using Agilent SampliQ QuEChERS AOAC Kits by GC/MS," Agilent Technologies publication 5990-4305EN [Л. Цяо, Дж. Стивенс, «Анализ следовых количеств пестицидов в шпинате методом ГХ-МС с использованием наборов Agilent SampliQ QuEChERS AOAC», публикация Agilent Technologies 5990-4305RU].
4. M.J. Szelewski and B. Quimby, "New Tools for Rapid Pesticide Analysis in High Matrix Samples", Agilent Technologies publication 5989-1716EN [М.Дж. Желевски и Б. Квимби, «Новые приборы для быстрого анализа пестицидов в пробах с высоким содержанием матрицы», публикация Agilent Technologies 5989-1716RU].
5. C-K. Meng, "Improving Productivity and Extending Column Life with Backflush," Agilent Technologies publication 5989-6018EN [С-К. Менг, «Повышение производительности и срока службы колонки путем использования обратной продувки», публикация Agilent Technologies 5989-6018RU].
6. P.L. Wylie and C-K. Meng, "A Method for the Trace Analysis of 175 Pesticides Using the Agilent Triple Quadrupole GC/MS/MS," Agilent Technologies publication 5990-3578EN [П.Л. Вайли и С-К. Менг, «Метод анализа следовых количеств 175 пестицидов с использованием ГХ-МС-МС Agilent с тройным квадруполом», публикация Agilent Technologies 5990-3578RU].
7. L. Zhao and D. Mao, "Analysis of Pesticides in Food by GC/MS/MS Using the Ultra Inert Liners with Wool," Agilent Technologies publication 5990-7706EN [Л. Цяо и Д. Мао, «Анализ пестицидов в пищевых продуктах с помощью ГХ-МС-МС с использованием лайнеров Ultra Inert со стекловатой», публикация Agilent Technologies 5990-7706RU].
8. V. Giarrocco and B. Quimby, "Retention Time Locking: Concepts and Applications," Agilent Technologies publication 5966-2469EN [В. Гарроччо и Б.Квимби, «Фиксация времен удерживания: концепция и применение», публикация Agilent Technologies 5966-2469RU].
9. L. Zhao, A.D. Broske, D. Mao, and A. Vickers, "Evaluation of the Agilent Ultra Inert Deactivation for Active Compounds Analysis by GC," Agilent Technologies publication 5990-7380EN [Л. Цяо, А.Д. Броске, Д. Мао и А. Викерс «Оценка деактивации Agilent Ultra Inert для анализа активных соединений с помощью ГХ», публикация Agilent Technologies 5990-7380RU].

Дополнительные сведения

Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте 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 технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2011.

Напечатано в США

4 ноября 2011 г.

5990-9317RU



Agilent Technologies