

Улучшенный анализ пестицидов с использованием капилляра Agilent J&W Ultimate Plus в инертном тракте

Рекомендации по применению

Анализ продуктов питания и сельское хозяйство

Автор

Ngoc A. Dang (Нгок А. Данг)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Быстрое, чувствительное и воспроизводимое определение пестицидов в продуктах питания и напитках методом ГХ-МС остается сложной задачей для лабораторий анализа продуктов питания. Высокочувствительные соединения могут вступать в реакции с активными участками хроматографического тракта, что способно привести к ухудшению формы пиков, плохой воспроизводимости и значительной потере чувствительности. Капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent J&W Ultimate Plus вносят свой вклад в инертность хроматографического тракта, что позволяет увеличить надежность определения следовых количеств пестицидов. Данные рекомендации по применению детально анализируют характеристики капилляров Ultimate Plus в сравнении с капиллярами других производителей, которые позиционируются как имеющие лучшие характеристики. Капилляры применялись для анализа тестовой смеси пестицидов в качестве рестриктора ГХ для масс-спектрометра. Капилляры Ultimate Plus позволили получить хорошую форму пиков и значительное усиление отклика для большинства определяемых веществ, в особенности сложных соединений, чувствительных к активным участкам на поверхности капилляров из деактивированного плавленного кварца.

Введение

В настоящее время газовая хроматография широко используется для мониторинга многих пестицидов в продуктах питания [1,2]. Пестициды, которые содержат в своей молекуле реакционно-способные функциональные группы, такие как гидроксильная ($-OH$), карбаматная ($-O-CO-NH-$), фосфоорганическая ($-P=O$) или аминогруппа ($R-NH-$), легко взаимодействуют с силанольными группами на поверхности колонок и капилляров из плавленного кварца. Такие чувствительные соединения легко адсорбируются и разлагаются на активных поверхностях хроматографического тракта от испарителя к детектору, что ухудшает форму пиков и приводит к значительному снижению чувствительности и воспроизводимости [3, 4]. Из-за этого определение следовых количеств таких соединений представляет собой сложную задачу для лабораторий анализа продуктов питания.



Agilent Technologies

Компания Agilent первой ввела в употребление ГХ-МС в сочетании с инертными элементами хроматографического тракта для обеспечения значительных преимуществ и надежности определения очень малых количеств этих сложных активных соединений. Инертность элементов хроматографического тракта, которые непосредственно контактируют с определяемыми веществами, была значительно увеличена, что позволило улучшить форму пиков, чувствительность, а также надежность и воспроизводимость результатов.

Предыдущие работы концентрировали свое внимание на повышении инертности лайнеров, муфт Ultimate Union, колонок для ГХ и феррул [3, 4, 5, 6]. В данных рекомендациях по применению мы рассмотрим использование капилляров из деактивированного плавленного кварца в качестве рестриктора ГХ для масс-спектрометра при анализе тестовой смеси пестицидов. Рестриктор увеличивает скорость и удобство анализа, позволяя пользователю менять аналитическую колонку, не нарушая высокий вакуум масс-спектрометра. Капилляр рестриктора непосредственно контактирует с аналитами и поэтому является одним из ключевых элементов инертного хроматографического тракта, высокая инертность которого предотвращает адсорбцию и разложение активных соединений. В данной работе мы проанализировали характеристики капилляров Ultimate Plus в сравнении с капиллярами других производителей в одинаковых экспериментальных условиях, чтобы гарантировать честные результаты.

Экспериментальная часть

Тестовый стандарт двадцати пестицидов с концентрацией 10 нг/мкл в ацетоне был поставлен компанией Agilent Technologies, Inc. (Santa Clara, Калифорния) (кат. 5190-0468) (см. табл. 1). Ацетон ЧДА для холостого эксперимента и для разведения стандартного раствора был приобретен в компании Sigma Aldrich, Corp. (Zwijndrecht, Нидерланды). Для эксперимента использовался неразбавленный оригинальный стандарт с концентрацией 10 нг/мкл. Кроме того, для анализа ГХ-МС стандарт разводился ацетоном в два и в пять раз до концентрации 5 и 2 нг/мкл соответственно.

Оборудование

Эксперимент проводился на системе ГХ Agilent 7890А, оборудованной автосамплером Agilent G4513А и МСД Agilent 5975С с трехосевым детектором. Хроматографический тракт тестовой системы показан на рис.1. Капилляр из деактивированного плавленного кварца компании Agilent и других производителей подключался к аналитической колонке с помощью муфты Agilent Purged Ultimate Union.

Табл. 1. Стандартная тестовая смесь пестицидов (№ пика на хроматограмме)

№ пика	Пестицид	Время удерживания (мин)
1	Дихлофос	5,144
2	Мевинфос	6,304
3	Эталфлуралин	8,131
4	Трифлуралин	8,244
5	Атразин	9,157
6	Линдан	9,501
7	Хлорпирифос-метил	10,47
8	Гептахлор	10,884
9	Малатион	11,113
10	Хлорпирифос-метил	11,317
11	п,п'-ДДЭ	13,281
12	Дильдрин	13,516
13	Гексазинон	14,833
14А	Пропаргит (изомер А)	14,972
14В	Пропаргит (изомер В)	15,003
15	Лептофос	16,351
16	Фенаримол	16,897
17	Мирекс	16,966
18	Кумафос	17,548
19	Этофенпрокс	18,633
20	Дельтамерин	20,428

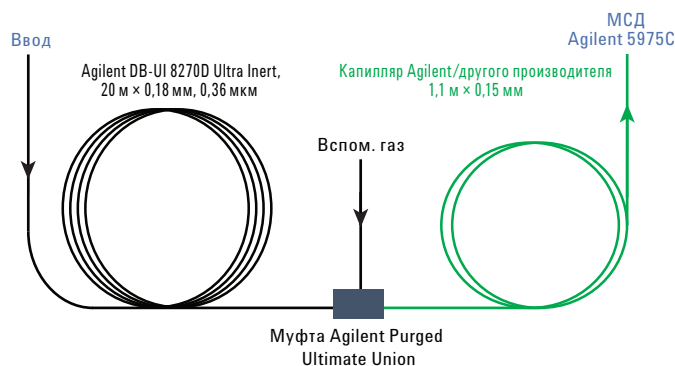


Рис. 1. Хроматографический тракт ГХ Agilent 7890А с МСД Agilent 5975С для испытания капилляров из деактивированного плавленного кварца

Параметры аналитических приборов

Условия ГХ

Колонка:	Agilent J&W DB-UI 8270D Ultra Inert, 20 м × 0,18 мм, 0,36 мкм (кат. № 121-9723)
Газ-носитель:	Гелий, постоянный поток, 1,0 мл/мин
Испаритель:	без деления потока, 250 °С
Продувка регулятора деления потока:	50 мл/мин в момент 1,3 мин
Термостат:	60 °С (1 мин), 40 °С/мин до 170 °С, 10 °С/мин до 310 °С, 10 °С/мин до 310 °С (8,25 мин)
Вспомогательный электронный контроллер давления:	Гелий, подведенный к муфте Agilent Purged Ultimate Union
Вспомогательный поток:	1,6 мл/мин во время анализа
Рестриктор:	Инертный капилляр из плавленного кварца (1,1 м × 0,15 мм), Agilent J&W Ultimate Plus (кат. № CP801505) или SilcoNert 2000
Промывка шприца растворителем А (дихлорметан) до и после ввода: 3	
Промывка шприца растворителем В (метанол) до и после ввода: 3	
Промывка шприца пробой:	2; перемешивание пробы, 3
Объем пробы:	шприц 10 мкл (кат. № 5181-1267), вводимый объем 1 мкл

Параметры МСД

Файл настройки:	Atune.u
Режим EMV:	Коэффициент усиления 1, соответствующий напряжению 1282 В
Температура транспортной линии:	310 °С
Температура источника:	250 °С
Температура квадрупольного фильтра масс:	150 °С
Задержка для устранения эффектов растворителя:	3,4 мин
Режим сбора данных:	Полное сканирование
Диапазон сканирования:	50–550 а. е. м.

Расходные материалы

Флаконы:	янтарное стекло, с завинчивающейся крышкой (кат. № 5182-0716)
Крышки для флаконов:	синяя завинчивающаяся (кат. № 5182-0717)
Вкладыши для флаконов:	стекло, 150 мкл, с полимерным основанием (кат. № 5183-2088)
Септа:	усовершенствованная зеленая непригорающая 11 мм (кат. № 5190-3158)
Гайки:	самозатягивающаяся накидная гайка для испарителя Agilent (кат. № 5190-6194) и для транспортной линии масс-спектрометра Agilent (кат. № 5190-5233)
Феррулы:	гибкая металлическая феррула Agilent для колонок с внутренним диаметром 0,1–0,25 мм (кат. № G3188-27501)
Феррулы для испарителя и для масс-спектрометра	
Интерфейс:	внутренний диаметр 0,4 мм; 85/15 веспел/графит (кат. № 5181-3323)
Муфта:	Agilent Ultimate Union, деактивированная (кат. № G3182-61580)
Лайнеры испарителя:	деактивированный лайнер Agilent Ultra Inert с одним сужением, без деления потока, со стекловолокном, с уплотнительным кольцом (кат. № 5190-2293)

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена общая ионная хроматограмма тестовой смеси двадцати пестицидов, введенных в колонку в количестве 10 нг каждый. В качестве рестриктора ГХ для подключения МС применялся капилляр из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus. Все двадцать аналитов продемонстрировали пики великолепной формы и высокий уровень отклика и были определены качественно и количественно за время анализа менее 21 минуты. Все двадцать целевых пиков показали хорошее разделение и узкую симметричную форму. Изомеры пропаргита были разделены. Фосфо- и хлорорганические соединения, такие как мевинфос, атразин и дильдрин, являются хорошими индикаторами инертности капилляров из деактивированного плавленного кварца, так как они очень сильно адсорбируются и разлагаются на активных участках поверхности капилляров, что приводит к нарушению симметрии пиков и к плохой чувствительности. На рис. 2 пики всех анализируемых соединений, включая чувствительные, имеют отличную форму и интенсивный отклик. Это указывает на увеличенную инертность капилляров из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus.

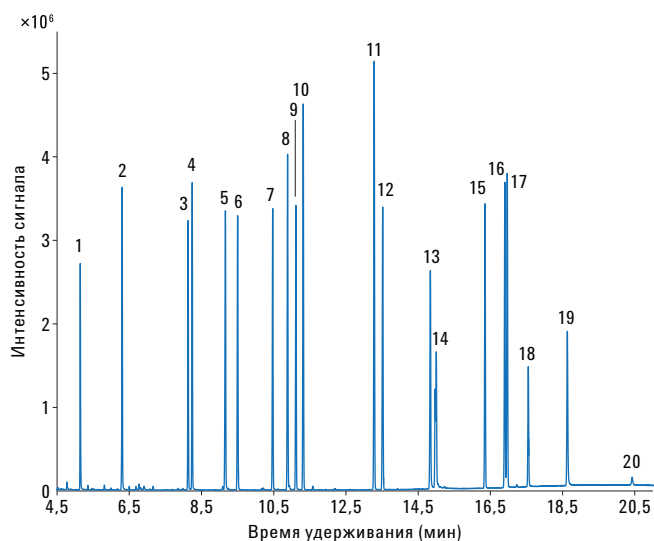


Рис. 2. Полная ионная хроматограмма двадцати пестицидов тестовой смеси, введенных непосредственно в колонку в количестве 10 нг каждый, с использованием капилляра из деактивированного плавленного кварца Agilent J&W Ultimate Plus (расшифровку пиков см. в табл. 1)

На рис. 3 приведены наложенные друг на друга общие ионные хроматограммы двадцати пестицидов, введенных непосредственно в колонку в количестве 10 нг каждый, с использованием в качестве рестриктора капилляра из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus (голубая линия) и капилляра из деактивированного плавленного кварца другого производителя (красная линия). Чтобы сравнение было честным, все прочие условия для обоих экспериментов были одинаковыми. Из рис. 3 видно, что инертность капилляра Ultimate Plus выше, чем инертность капилляра другого производителя. Капилляр Ultimate Plus значительно улучшил форму пиков и отклик системы на все анализируемые соединения.

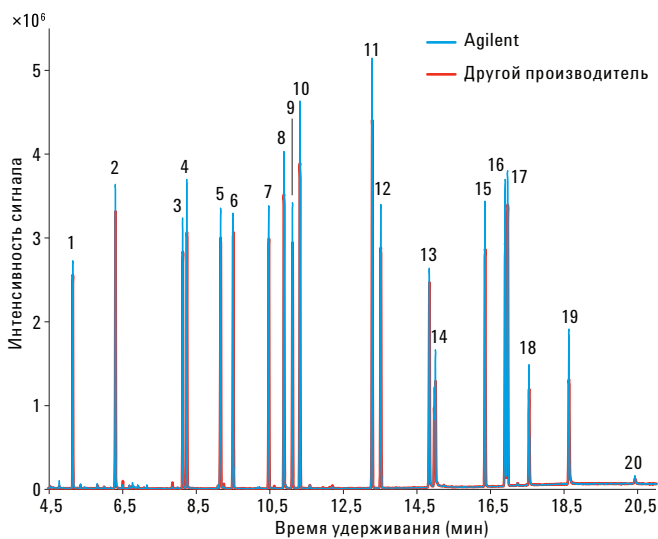


Рис. 3. Наложенные друг на друга общие ионные хроматограммы тестовой смеси пестицидов, введенных непосредственно в колонку в количестве 10 нг каждый, с использованием в качестве рестриктора ГХ для МСД капилляра из деактивированного плавленного кварца Ultimate Plus и капилляра из деактивированного плавленного кварца другого производителя (расшифровку пиков см. в табл. 1)

На рис. 4 приведены относительные площади пиков пестицидов тестовой смеси, введенных непосредственно в колонку в количестве 5 нг и 2 нг каждый. Площади пиков для всех определяемых соединений были нормализованы по отношению к пику соединения 6 (линдан), так оно демонстрирует высокую инертность и стабильность в условиях эксперимента. Использование относительных площадей пика вместо абсолютных значений позволяет компенсировать ошибки из-за неточности ввода пробы или погрешностей при разведении стандарта. В обоих экспериментах капилляр Ultimate Plus показал лучший отклик для большинства аналитов. На рис. 5 приведена разница в процентах между откликами, полученными с каждым из капилляров, для всех соединений. За 100% принимался отклик, полученный с капилляром другого производителя. Результаты однозначно указывают на улучшенную инертность капилляров Ultimate Plus.

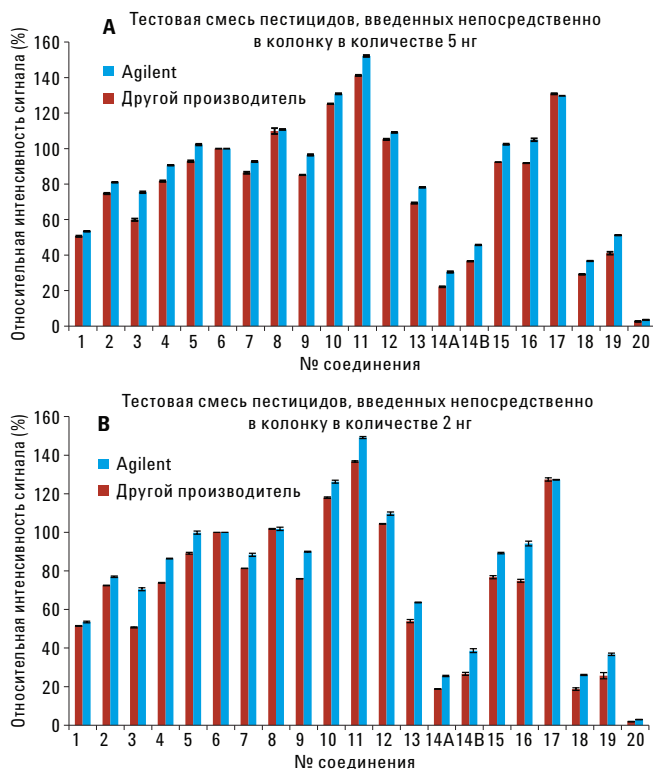


Рис. 4. Относительные площади пиков пестицидов тестовой смеси, введенных непосредственно в колонку в количестве 5 нг (А) и 2 нг (В) каждый, с использованием в качестве рестриктора ГХ капилляра из деактивированного плавленного кварца Agilent J&W Ultimate Plus (голубые столбцы) и капилляра из деактивированного плавленного кварца другого производителя (красные столбцы). Площади пиков всех компонентов нормализованы относительно соединения 6 (линдан). Для записи сигнала масс-спектрометра использовался режим сканирования в полном диапазоне. Соединение 14 присутствует в виде двух изомеров, А и В (расшифровку пиков см. в табл. 1)

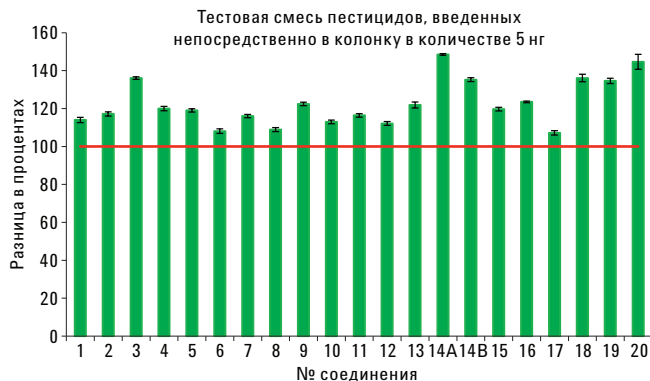


Рис. 5. Сравнение аналитического отклика при использовании капилляра Agilent J&W Ultimate Plus и капилляра другого производителя. Результаты базируются на усредненном отклике (повторные анализы) при вводе тестовой смеси пестицидов непосредственно в колонку в количестве 5 нг каждого компонента, система ГХ-МС в режиме сканирования в полном диапазоне. Для каждого из определяемых соединений отклик с использованием капилляра другого производителя принимался равным 100%, а отклик с использованием капилляра Ultimate Plus масштабировался относительно этой величины (расшифровку пиков см. в табл. 1)

Выводы

В исследовании рестрикторов ГХ для МСД сравнивались капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent J&W Ultimate Plus с лучшими деактивированными капиллярами другого производителя. Капилляры Ultimate Plus продемонстрировали явное улучшение симметричной формы пиков и значительное улучшение отклика для большинства определяемых в тестовой смеси пестицидов соединений. Особенно хорошо были разделены чувствительные соединения, такие как фосфо- и хлорорганические пестициды. Результаты обнадеживают и дают основание предполагать, что капилляры из деактивированного плавленного кварца Agilent Ultimate Plus играют важную роль в построении инертного хроматографического тракта, необходимого для быстрого, чувствительного и воспроизводимого определения пестицидов в продуктах питания.

Литература

1. Wylie, P. L. *Screening for 926 Pesticides and Endocrine Disruptors by GC/MS with Deconvolution Reporting Software and a New Pesticide Library* / Agilent Technologies, Inc. Рекомендации по применению, номер публикации 5989-5076EN, **2006**.
2. Usher, K. *Analysis of Pesticide Residues in Apple by GC/MS using Agilent Bond Elut QuEChERS Kits for Pre-injection Cleanup* / Agilent Technologies, Inc. Рекомендации по применению, номер публикации 5990-4468EN, **2012**.
3. Zhao, L. *Analysis of Pesticides in Food by GC/MS/MS using the Ultra Inert Liners with Wools* / Agilent Technologies, Inc. Рекомендации по применению, номер публикации 5990-7706EN, **2011**.
4. Zhao, L., Broske, A. D., Mao, D., Vickers, A. *Evaluation of the Ultra Inert Liner Deactivation for Active Compounds by GC* / Agilent Technologies, Inc. Обзор технической информации, номер публикации 5990-7380EN, **2011**.
5. Anon. *Purged Ultimate Union* / Agilent Technologies, Inc. Обзор технической информации, номер публикации 5991-1114EN, **2013**.
6. Lynam, K., Smith, D. *Organophosphorus Pesticides in Apple Matrix by GC/MS/FPD using an Agilent J&W DB-35ms Ultra Inert GC Column* / Agilent Technologies, Inc. Рекомендации по применению, номер публикации 5990-7165EN, **2012**.

Благодарности

Автор благодарит Eric De-Witte и Norbert Reuter за предоставленный для исследования прибор ГХ-МСД. Автор также благодарит John Oostdijk и Jan Peene за помощь в выполнении данного исследования.

Дополнительная информация

Представленные данные отражают характерные результаты. Для получения дополнительной информации о наших продуктах и услугах посетите 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 с получением настоящего документа, ознакомлением с ним и его использованием или являющиеся следствием этих действий.

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

© Agilent Technologies, Inc., 2014 г.
Напечатано в США
5 декабря 2014 г.
5991-5404RU



Agilent Technologies