

Анализ фосфорорганических и хлорорганических пестицидов в фруктах и овощах на системе ГХ Agilent 8890 с четырьмя детекторами

Автор

Ю Цзюань Чжань
(Youjuan Zhang)
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd., Шанхай,
200131, НР Китай

Аннотация

В данном методическом обзоре описан эффективный и надежный аналитический метод определения остатков фосфорорганических и хлорорганических пестицидов во фруктах и овощах в соответствии с китайским стандартом NY/T 761-2008.¹ Для разделения пробы в соотношении 1:1 на две колонки, а затем на два детектора использовался делитель потоков (без поддува) на базе технологии капиллярных потоков (CFT). По сравнению с традиционной процедурой предварительной обработки, описанной в стандарте NY/T 761-2008, в этом приложении использовался упрощенный метод Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged и Safe (QuEChERS), который обеспечивал достаточную очистку матрицы пробы при сохранении обнаружения аналита низкого уровня. Показатели воспроизводимости, линейности и извлечения были оценены для фосфорорганических и хлорорганических пестицидов с использованием системы газовой хроматографии Agilent 8890 с четырьмя детекторами.

Введение

Использование пестицидов сыграло важную роль в профилактике и борьбе с вредителями и, как следствие, в повышении урожайности сельскохозяйственных культур. Два распространенных класса пестицидов, используемых в сельскохозяйственных операциях, имеют фосфорорганическую и хлорорганическую химическую структуру.

Для определения остатков фосфорорганических и хлорорганических пестицидов во фруктах и овощах широко используются методы газовой хроматографии (ГХ), газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) и газовой хроматографии/тандемной масс-спектрометрии (ГХ/QQQ). Для каждого метода в Китае была разработана и опубликована серия стандартов для определения этих пестицидов. Стандарт NY/T 761-2008 описывает метод ГХ с электрозахватным детектором (ЭЗД) и пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). GB/T 19648-2006² описывает метод ГХ-МСД для 500 пестицидов, а GB 23200.113-2018³ - метод ГХ/QQQ для 208 пестицидов. Методы масс-спектрометрии имеют очевидные преимущества для проведения качественного анализа и могут с высокой точностью определять следовые количества одновременно

десятков или даже сотен видов пестицидов. Поэтому неудивительно, что масс-спектрометрические анализаторы имеют достаточно высокую стоимость. Хотя газовая хроматография обладает меньшей качественной способностью, чем МС, она по-прежнему широко используется (с применением селективных детекторов) во многих лабораториях из-за более низкой стоимости оборудования. ЭЗД обладает отличной селективностью в отношении хлора и является хорошим решением для анализа хлорорганических пестицидов. ПФД обладает высокой селективностью в отношении серы и фосфора и является оптимальным решением для анализа фосфорорганических пестицидов. В методе по стандарту NY/T 761 основная колонка и колонка подтверждения используются совместно для обеспечения точного качественного анализа и предотвращения ложноположительных результатов. Кроме того, этот подход с парой колонок дает количественные результаты для фосфорорганических и хлорорганических пестицидов при использовании с двумя ПФД и двумя ЭЗД. Обычно для строгого следования методу NY/T 761 лаборатории должны иметь две системы ГХ. Однако система ГХ 8890 может быть оснащена двумя ПФД и двумя ЭЗД, установленными на одном приборе, чтобы обеспечить большую

универсальность по сравнению с другими лабораторными системами ГХ. Лабораториям не нужно менять оборудование для анализа фосфорорганических и хлорорганических пестицидов; единственное, что им нужно сделать, это переустановить разные колонки на разные детекторы.

Предварительная подготовка пробы очень важна для анализа мультиостаточного количества мультипестицидов, что напрямую влияет на эффективность и чувствительность работы. Для предварительной подготовки метод NY/T 761 использует традиционные, трудоемкие процедуры экстракции и очистки. Процедуры очистки от хлорорганических и фосфорорганических пестицидов различаются. Это означает, что в случае необходимости проверки наличия фосфорорганических и хлорорганических пестицидов в одной и той же пробе придется выполнить две разных операции предварительной подготовки. Популярный метод предварительной подготовки QuEChERS является оптимальным для высокопроизводительного анализа проб. Самое главное, что один и тот же процесс предварительной подготовки может использоваться как для фосфорорганических, так и для хлорорганических пестицидов, что значительно повышает эффективность анализа.

Экспериментальная часть

Оборудование

Для этой серии экспериментов использовалась система ГХ 8890 с традиционным испарителем с делением / без деления потока, оборудованная двумя ПФД и двумя ЭЗД. Делитель потоков (без поддува) на базе технологии капиллярных потоков (CFT) использовался для разделения пробы в соотношении 1:1 на две колонки для детектирования на двух детекторах. Для анализа фосфорорганических пестицидов в качестве основной колонки и колонки подтверждения использовались Agilent HP-50+ и Agilent HP-1 соответственно. Для разделения хлорорганических пестицидов использовалась система с двумя ЭЗД с основной колонкой Agilent DB-5 и с колонкой Agilent DB-17 для подтверждения. Анализы на фосфорорганические и на хлорорганические пестициды нельзя проводить одновременно из-за их разных температурных программ. По сравнению с системой газовой хроматографии Agilent 7890, где можно устанавливать не более трех детекторов, система ГХ 8890 является более гибкой и позволяет устанавливать четыре детектора одновременно. Таким образом, лабораториям не нужно менять оборудование; им достаточно только переустановить соответствующие колонки для нужных детекторов. На рис. 1 показаны схемы для настройки прибора. В табл. 1 приведены хроматографические условия выполнения анализов.

Реагенты и химические вещества

Все реагенты и растворители имели степень чистоты, подходящую для методики жидкостной хроматографии высокого давления. Ацетонитрил (ACN) и гексан были приобретены у компании J&K Scientific Ltd. Ацетон был приобретен у компании ANPEL Laboratory Technologies (Шанхай) Inc. Все фосфорорганические и хлорорганические единые стандарты были приобретены у компании J&K Scientific LTD и ANPEL Laboratory Technologies (Шанхай) Inc.

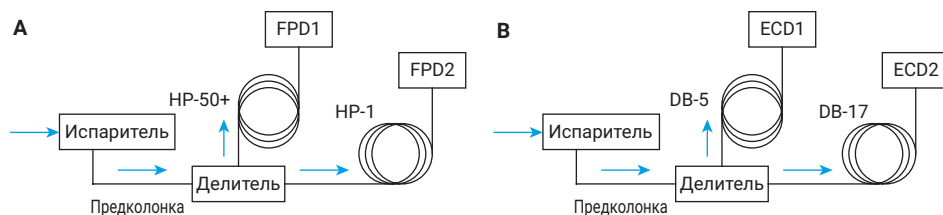


Рис. 1. Делитель потоков (без поддува) на базе технологии капиллярных потоков (CFT) (артикул G3181B) и газовая схема прибора для одновременного подтверждения из однократного ввода пробы на основной и подтверждающей колонках. (А) ПФД для обнаружения фосфора, (В) ЭЗД для обнаружения хлора.

Табл. 1. Условия хроматографического разделения.

Фосфорорганический метод	
ГХ	Система газовой хроматографии Agilent 8890, оборудованная двумя ПФД
Испаритель	С делением и без деления потока Температура: 220 °С Режим без деления потока, продувка регулятора деления потока 60 мл/мин за 0,75 мин.
Лайнер	Agilent Ultra Inert, без деления потока, с одним сужением, со стекловолном (кат. № 5190-2293)
Ввод пробы	2 мкл
Предколонка	капилляр из деактивированного плавленного кварца, 0,5 м, внутр. диам. 0,53 мм (кат. № 160-2535-5)
Колонка	Колонка 1: Agilent HP-50+ 30 м × 0,53 мм, 1 мкм (кат. № 19095L-023) Колонка 2: Agilent HP-1+ 30 м × 0,53 мм, 1,5 мкм (кат. № 19095Z-323)
Газ-носитель	Азот, 10 мл/мин, постоянный поток (поток в колонке одинаков для колонок 1 и 2)
Термостат	150 °С (2 мин), 8 °С/мин до 250 °С (12 мин)
ПФД Плюс 1 и 2	Температура: 250 °С Эмиссионный блок: 150 °С Водород: 60 мл/мин Воздух: 60 мл/мин Подпиточный газ (N ₂): 60 мл/мин

Хлорорганический метод	
ГХ	Система газовой хроматографии Agilent 8890, оборудованная двумя ЭЗД
Испаритель	С делением и без деления потока Температура: 200 °С с делением потока, коэффициент деления: 10:1
Лайнер	Agilent Ultra Inert, с делением потока, с малым перепадом давления, стекловата (кат. № 5190-2295)
Ввод пробы	2 мкл
Предколонка	капилляр из деактивированного плавленного кварца, 0,5 м, внутр. диам. 0,53 мм (кат. № 160-2535-5)
Колонка	Колонка 1: Agilent DB-5 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-5032) Колонка 2: Agilent DB-17 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-1732)
Газ-носитель	Азот, 1 мл/мин, постоянный поток (поток в колонке одинаков для колонок 1 и 2)
Термостат	150 °С (2 минуты), 6 °С/мин до 270 °С (12 минут, 23 минуты для анализа дельтаметрина)
ЭЗД 1 и 2	Температура: 320 °С Подпиточный газ (N ₂): 25 мл/мин

Растворы и стандарты

В табл. 2 показаны 54 фосфорорганических пестицида, разделенных на четыре группы. В соответствии со значениями отклика каждого пестицида на приборе был точно добавлен определенный объем стандартного раствора одного пестицида той же группы и разбавлен ацетоном. Тот же метод был использован для приготовления четырех групп базовых растворов фосфорорганической пестицидной смеси. Калибровочные стандарты были разбавлены холостой матрицей (см. раздел «Пробоподготовка»).

Табл. 2. Данные результатов анализа фосфорорганических пестицидов на колонке Agilent HP-50+.

№	Название	Диапазон линейно- сти (мг/кг)	R ²	ОСО, % (n = 8)			ПОМ (мг/кг)	% извлечения	Группа
				Низ- кое	Среднее	Высо- кое			
1	Дихлофос	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,5	1,5	0,004	108,9	1
2	Ацефат	0,05-0,5	0,9989	4,6	3,1	1,6	0,007	97,7	1
3	Дикротофос	0,05-0,5	0,997	4,3	2,3	1,6	0,007	105,3	1
4	Дисульфотон	0,05-0,5	0,9984	3,1	2,7	2,1	0,006	118,2	1
5	Диметоат	0,05-0,5	0,9981	0,6	1,6	1,3	0,002	111,4	1
6	Паратион-метил	0,05-0,5	0,9984	1,6	2,1	1,6	0,003	116	1
7	Хлорпирифос	0,05-0,5	0,9982	2,7	1,7	1,3	0,003	115,1	1
8	Пиримифос-этил	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Фентион	0,05-0,5	0,999	3	2,4	1,6	0,005	111	1
10	Фоксим	0,2-2,0	0,9922	4,4	2,8	3,6	0,05	110,9	1
11	Диталимфос	0,05-0,5	0,9994	2,6	1,6	1,1	0,004	70,4	1
12	Триазофос	0,05-0,5	0,9992	3,6	2	2,4	0,007	104,5	1
13	Фосмет	0,2-2,0	0,9998	2,2	2,2	1,6	0,009	102	1
14	Трихлорфон	0,2-2,0	0,999	3	3,5	2,2	0,05	115,4	2
15	Этопрофос	0,05-0,5	0,9987	1,2	1,5	1,9	0,004	98,5	2
16	Форат	0,05-0,5	0,9988	2	1,2	1,9	0,004	97,4	2
17	Ометоат	0,05-0,5	0,9982	4,5	3,7	1,8	0,008	102,5	2
18	Диазинон	0,05-0,5	0,998	2,5	1,5	1,9	0,006	95	2
19	Фонофос	0,05-0,5	0,9968	3,5	2,3	2,2	0,003	87,4	2
20	Хлорпирифос-метил	0,05-0,5	0,9986	2,4	1,2	1,7	0,004	92,1	2
21	Параоксон	0,05-0,5	0,9991	3,5	2	1,1	0,007	97,2	2
22	Фенитротин	0,05-0,5	0,9992	2,9	2,8	1,4	0,005	97,4	2
23	Бромофос	0,05-0,5	0,9986	3,6	3,1	1,1	0,009	100,2	2
24	Бромофос-этил	0,05-0,5	0,999	2,2	1,6	0,9	0,007	101	2
25	Профенофос	0,05-0,5	0,9995	3,4	2,7	0,8	0,008	104,7	2
26	Этион	0,05-0,5	0,9995	1,6	1,7	0,8	0,004	111,6	2
27	Пиразофос	0,2-2,0	0,9998	2,4	3,1	2,4	0,02	108,6	2
28	Кумафос	0,2-2,0	0,9997	4,2	2,6	2,6	0,02	107,1	2
29	Метамидофос	0,05-0,5	0,9999	3,5	3,2	2,9	0,004	107,7	3
30	Сульфотеп	0,05-0,5	0,9999	2,1	1,2	1,7	0,001	94,1	3
31	Тербуфос	0,05-0,5	0,9999	2,2	2,1	2,2	0,003	94	3
32	Монокротофос	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Диклофентион	0,05-0,5	0,9999	3,4	1,7	1,4	0,003	93,2	3
34	Фенхлорфос	0,05-0,5	0,9999	2,2	1,4	1,5	0,003	94,7	3
35	Пиримифос-метил	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Паратион	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Изофенфос	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Метидатион	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Фосфолан-метил	0,05-0,5	0,998	2,3	2,9	1,7	0,01	102	3
40	Фамфур	0,05-0,5	0,9999	2,7	2,6	3,2	0,02	102	3
41	Фосалон	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Азинфос-этил	0,2-2,0	0,9996	2,8	2,3	1,7	0,02	116,5	3
43	Налед	0,1-1,0	0,9999	2,6	3,3	1,9	0,02	95,5	4
44	Мевинфос	0,05-0,5	0,9998	3,9	2,6	1,3	0,005	118,1	4
45	Пропетамфос	0,05-0,5	0,9995	4	2,8	1,4	0,007	101,5	4
46-1	Фосфамидон-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Фосфамидон-2								4

В табл. 3 показан 41 вид хлорорганических пестицидов, разделенных на три группы. Определенный объем раствора эталонного вещества для одного пестицида той же группы был точно добавлен и разбавлен гексаном. Та же методика была использована для приготовления трех групп базовых растворов хлорорганических пестицидных смесей. Калибровочные стандарты были разбавлены холостой матрицей (см. раздел «Пробоподготовка»).

Табл. 2. Данные результатов анализа фосфорорганических пестицидов на колонке Agilent HP-50+ (продолжение).

№	Название	Диапазон линейности (мг/кг)	R ²	ОСО, % (n = 8)			ПОМ (мг/кг)	% извлечения	Группа
				Низкое	Среднее	Высокое			
47	Трихлоронат	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Малатион	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,9	1	0,005	98,1	4
49	Изокарбофос	0,05-0,5	0,9999	2,6	1,8	1	0,004	96,9	4
50	Квиналфос	0,05-0,5	0,9999	2,8	1,6	1	0,004	97	4
51	Тетрахлорвинфос	0,05-0,5	0,9998	2,1	2,4	0,8	0,007	97,9	4
52	Фосфолан	0,05-0,5	0,9999	2,7	3,3	2,5	0,02	97,2	4
53	О-этил-9-п-нитрофенил-фенилфосфотионат	0,05-0,5	0,9993	2,8	3,8	1,8	0,009	100,4	4
54	Азинфос-метил	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

Табл. 3. Данные результатов анализа хлорорганических пестицидов на колонке Agilent DB-5.

№	Название	Линейность методики Допустимый диапазон (мг/кг)	R ²	ОСО, % (n = 8)			Минимальный предел обнаружения (мг/кг)	% извлечения	Группа
				0,05 мг/кг	0,1 мг/кг	0,5 мг/кг			
1	α-бензогексахлорид	0,05-0,5	0,9996	1,1	1,2	1	0,00003	98,6	1
2	Симазин	0,05-0,5	0,9931	0,8	1,3	1	0,002	88,1	1
3	Атразин	0,05-0,5	0,9912	2,1	0,9	1	0,002	78,3	1
4	δ-бензогексахлорид	0,05-0,5	0,9991	0,6	1,3	1	0,00003	93,7	1
5	Гептахлор	0,05-0,5	0,9996	0,8	1,1	0,8	0,00003	118,6	1
6	Альдрин	0,05-0,5	0,9997	0,6	1,2	0,8	0,00004	108,5	1
7	о,п'-ДДЭ	0,05-0,5	0,9997	1,1	1,2	0,7	0,00004	101,7	1
8	р,р'-ДДЭ	0,05-0,5	0,9998	0,7	1,1	0,9	0,00005	106,6	1
9	о,п'-ДДД	0,05-0,5	0,9996	1,2	1,1	0,8	0,00004	77,3	1
10	р,р'-ДДТ	0,05-0,5	0,9997	0,9	0,5	0,5	0,00006	111	1
11	Ипродион	0,05-0,5	0,9974	1	1,3	1,7	0,0007	113,5	1
12	Бифентрин	0,05-0,5	0,9998	1	1,7	0,8	0,0002	116	1
13	цис-Перметрин	0,05-0,5	0,9999	1,6	2,2	0,8	0,0004	114	1
14-1	Цифлутрин-1	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,8	1,1	0,0005	114,8	1
14-2	Цифлутрин-2								1
14-3	Цифлутрин-3								1
14-4	Цифлутрин-4								1
15-1	γ-Флувалинат-1	0,05-0,5	0,999	2,8	1,4	0,7	0,0005	105	1
15-2	γ-Флувалинат-2								1
16	β-бензогексахлорид	0,05-0,5	0,9998	1	0,2	0,8	0,00007	89,2	2
17	γ-бензогексахлорид	0,05-0,5	0,9999	1,4	0,3	0,9	0,00003	94,7	2
18	Пентахлорнитробензол	0,05-0,5	0,9999	1,2	0,2	0,9	0,00003	91,6	2
19	Пропанил	0,05-0,5	0,9999	4	1,1	1	0,0002	98,7	2
20	Винклозолин	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,3	0,8	0,00009	89,4	2
21-1	Эндосульфат-1	0,05-0,5	0,9984	2,1	0,5	0,8	0,00008	94,8	2
21-2	Эндосульфат-2								2
22	р,р'-ДДД	0,05-0,5	0,9995	3,8	2	1	0,00006	96,4	2
23	Дикофол	0,05-0,5	0,9982	2	2,8	3,3	0,0006	95,6	2
24	Лямбда-цигалотрин	0,05-0,5	0,9991	2,1	0,4	0,9	0,0001	94,1	2

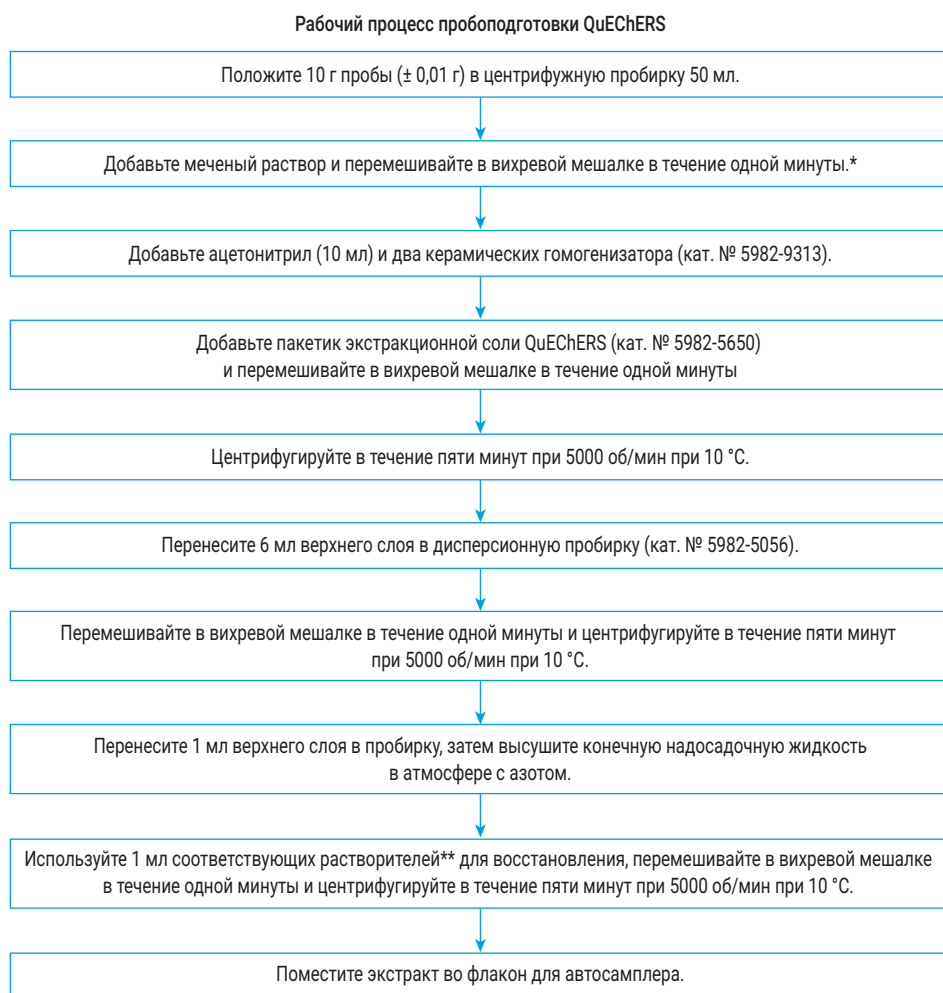
Табл. 3. Данные результатов анализа хлорорганических пестицидов на колонке Agilent DB-5 (продолжение).

№	Название	Линей- ность методики Допу- стимый диапазон (мг/кг)	R ²	ОСО, % (n = 8)			Мини- мальный предел обнару- жения (мг/кг)	% извлече- ния	Группа
				0,05 мг/кг	0,1 мг/кг	0,5 мг/кг			
25	Перметрин	0,05-0,5	0,9987	2,3	1,3	2,2	0,0005	107,5	2
26-1	Флюцитринат-1	0,05-0,5	0,991	1,3	0,4	1	0,0005	92	2
26-2	Флюцитринат-2								2
27	Диклоран	0,05-0,5	0,9998	1,2	1,7	1,7	0,00006	80,1	3
28	Гексахлорбензол	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,8	0,5	0,00004	85,2	3
29	Хлороталонил	0,05-0,5	0,9996	1	0,3	0,4	0,00006	82,7	3
30	Триадимефон	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,1	0,6	0,00007	87,4	3
31	Процимидон	0,05-0,5	0,9995	0,6	0,5	0,6	0,0001	99,5	3
32	Бутахлор	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,5	0,5	0,0003	89,3	3
33	Дильдрин	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,7	0,6	0,00004	85,7	3
34	Эндрин	0,05-0,5	0,9996	0,8	0,7	0,5	0,00004	84,6	3
35	Хлорбензилат	0,05-0,5	0,9983	2,3	1,6	0,3	0,0003	89,5	3
36	о,р'-ДДТ	0,05-0,5	0,9998	1,1	0,8	0,5	0,00007	94,1	3
37-1	Тетраметрин-1	0,05-0,5	0,997	2,2	1,1	2,4	0,0003	85,7	3
37-2	Тетраметрин-2								3
38	Фенпропатрин	0,05-0,5	0,9999	0,9	1,1	0,6	0,0002	90,72	3
39-1	Циперметрин-1	0,05-0,5	0,997	1,9	0,8	1,1	0,0003	81,7	3
39-2	Циперметрин-2								3
39-3	Циперметрин-3								3
39-4	Циперметрин-4								3
40-1	Фенвалерат-1	0,05-0,5	0,998	1,2	0,6	0,6	0,0003	93,9	3
40-2	Фенвалерат-2								3
41	Дельтаметрин	0,05-0,5	0,9994	1,4	0,6	0,6	0,0002	86,6	3

Пробоподготовка

Образец яблока был приобретен в местной бакалейной лавке. Десять граммов гомогенизированной пробы яблока поместили в центрифужную пробирку объемом 50 мл и добавили два керамических гомогенизатора. Контрольные пробы содержали необходимое количество стандартного раствора для получения контрольных проб с количественной концентрацией приблизительно 0,1 мг/кг. В пробирку были добавлены десять миллилитров ацетонитрила. Пакет экстракционной соли Agilent QuEChERS (кат. № 5982-5650), содержащий 4 г $MgSO_4$, 1 г хлорида натрия, 1 г цитрата Na и 0,5 г шестигидратного цитрата натрия, был добавлен в каждую центрифужную пробирку для экстракции. Для очистки использовали пробирку ТФЭ для обычных фруктов и овощей Agilent QuEChERS 15 мл (кат. № 5982-5056). Для экстракции и очистки фруктов и овощей с пигментами и жирами необходимы другие типы пакетов QuEChERS. Детали процедуры пробоподготовки показаны на рис. 2.

Холостые матрицы были подготовлены так же, как и пробы, за исключением того, что к ним не добавлялся меченый раствор.



* Это необходимо для проверки извлечения. Пропустите этот шаг для холостых матриц.

** Использовать ацетон для фосфорорганических пестицидов, и использовать гексан для хлорорганических пестицидов.

Рис. 2. Блок-схема процедуры экстракции QuEChERS для проб яблока.

Результаты и их обсуждение

Анализ фосфорорганических пестицидов

Матрица проб оказывает большое влияние на результаты анализа пестицидов. На рис. 3 показано сравнение хроматограмм пестицидов в холостой матрице яблока и в ацетоне. Синий представляет стандарт, подготовленный в ацетоне, в то время как красный представляет стандарт, подготовленный в холостой матрице яблока. Это доказывает, что для некоторых соединений использование холостой матрицы для разбавления рабочего раствора может улучшить чувствительность, особенно для некоторых соединений, которые трудно анализировать, таких как ацетат и метамидофос. Фосфорорганические пестициды, особенно полярные пестициды, такие как ацетат и метамидофос, обычно имеют широкие пики или хвосты. Кроме того, в холостой матрице были улучшены формы пиков.

Одновременное первичное и подтверждающее измерение из однократной инъекции было выполнено с использованием системы ГХ с двумя ПФД. В этой системе использовался делитель потоков (без поддува) на базе технологии капиллярных потоков (CFT) 54 фосфорорганических пестицида были разделены на четыре группы для легкого и точного определения времени удерживания. На рис. 4-7 показан анализ смесей фосфорорганических пестицидов групп 1, 2, 3 и 4 на колонках HP-50+ и HP-1.

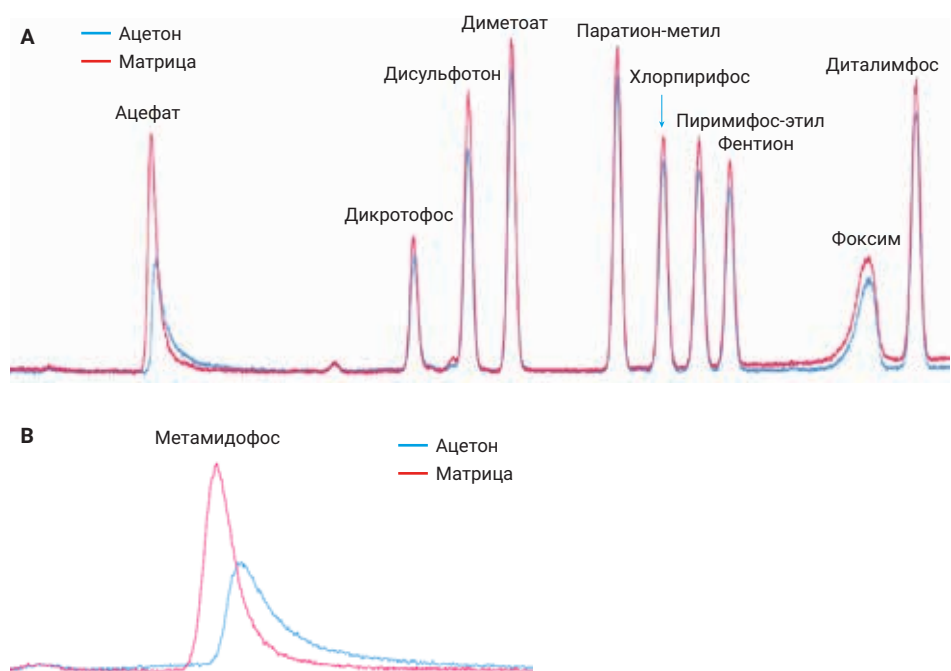


Рис. 3. Сравнение хроматограмм в матрице яблока и ацетоне (приблизительно 0,1 мг/кг) с использованием капиллярной колонки ГХ Agilent HP-50 + 30 м × 0,53 мм, 1 мкм.

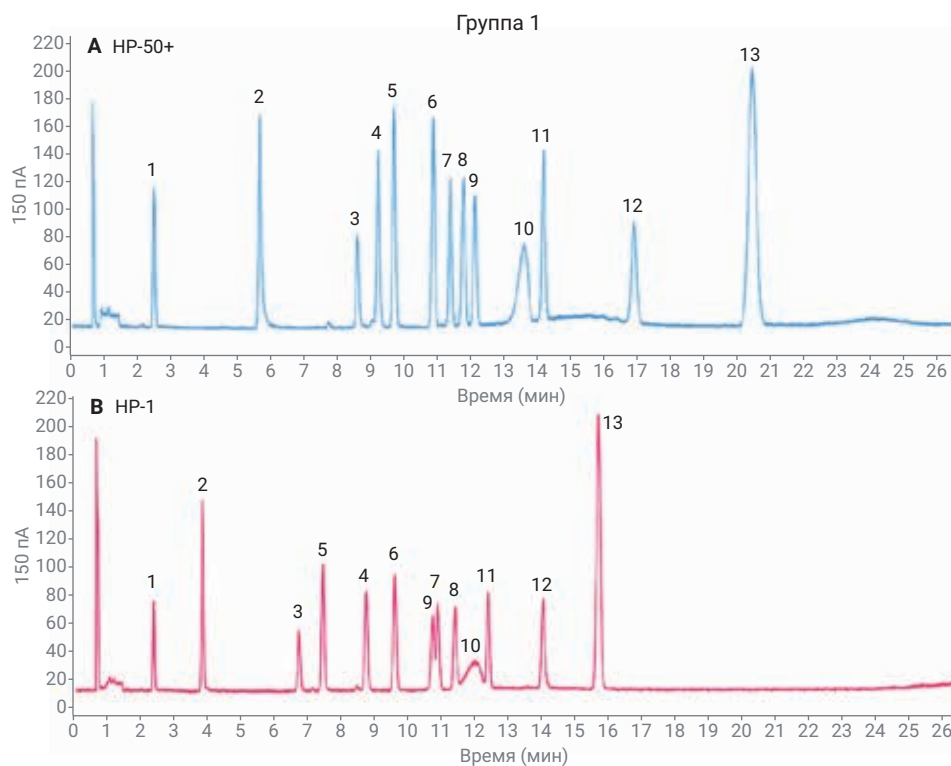


Рис. 4. Хроматограммы стандартного раствора фосфорорганического пестицида группы 1 (приблизительно 0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ Agilent HP-50+ и HP-1.

Матричные калибровочные стандарты и меченые контрольные пробы были приготовлены путем добавления соответствующих растворов эталонного вещества в холостую матрицу. Для 44 проанализированных соединений диапазон линейности находился в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/кг. Для других соединений, таких как фоксим, фосмет, трихлорфон, пиразофос и т. д., имеющих низкий коэффициент отклика, диапазон линейности составлял от 0,2 до 2 мг/кг. Подробные результаты показаны в табл. 2. Линейность по всему исследованному диапазону дала значения $R^2 > 0,992$ для всех фосфорорганических пестицидов. Для большинства из них значения R^2 больше 0,999. В табл. 2 приведен коэффициент корреляции для каждого из пестицидов на колонке HP-50+.

Для всех соединений в матрице яблока были получены оценки повторяемости на трех уровнях: низкий, средний и высокий.

Для большинства соединений низкий уровень составлял 0,05 мг/кг, средний уровень – 0,1 мг/кг, а высокий уровень – 0,5 мг/кг. Для соединений с низким значением отклика низкие, средние и высокие уровни составляли 0,2, 0,4 и 2 мг/кг, за исключением наледа и фосфамидона. В табл. 2 показано, что площадь ОСО составляла менее 5 % для всех соединений, что продемонстрировало точные и стабильные характеристики данной системы.

Для расчета предела обнаружения методики применялось соотношение «сигнал – шум». Концентрация самого низкого уровня калибровки использовалась для тестирования MDL, а значения для всех соединений приведены в табл. 2.

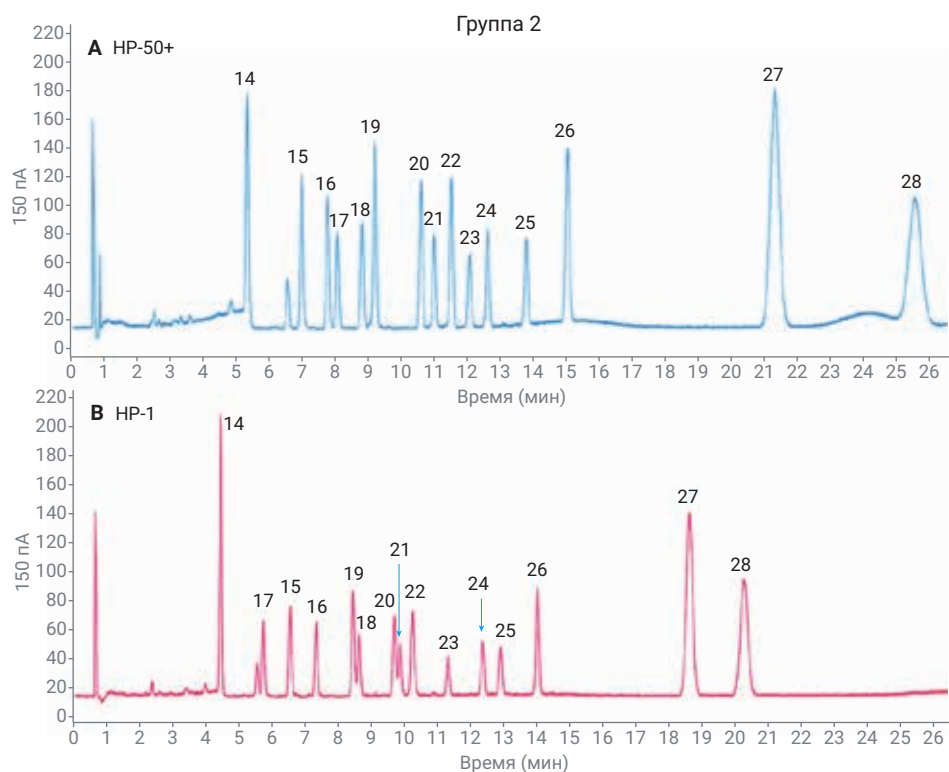


Рис. 5. Хроматограммы стандартного раствора фосфорорганического пестицида группы 2 (приблизительно 0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ HP-50+ и HP-1.

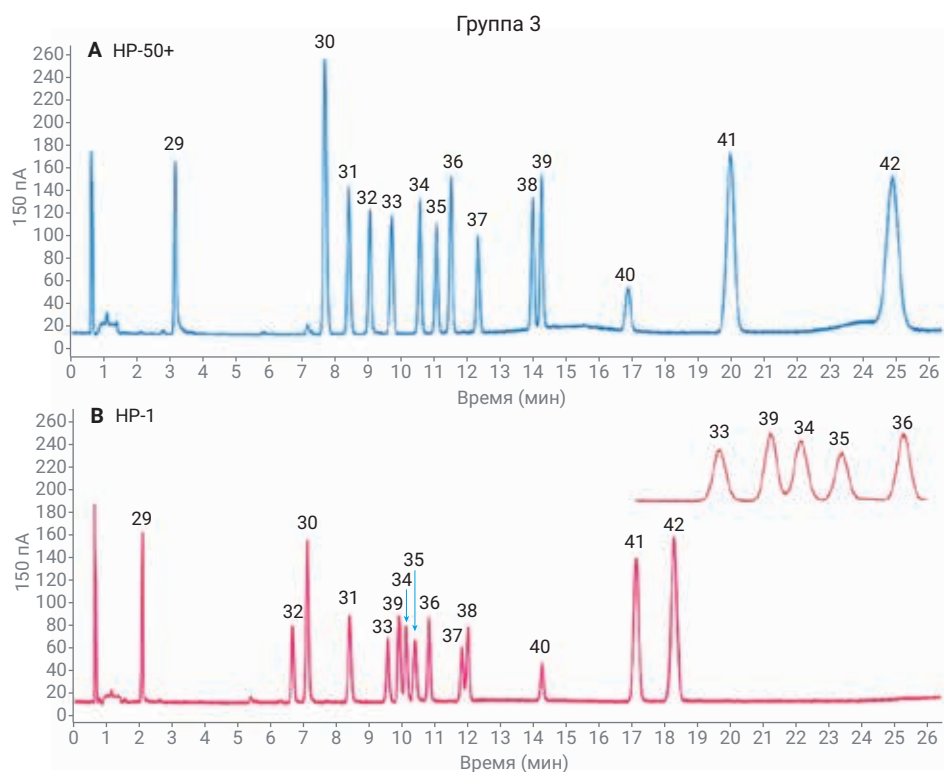


Рис. 6. Хроматограммы стандартного раствора фосфорорганического пестицида группы 3 (приблизительно 0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ HP-50+ и HP-1.

Как описано в разделе «Пробоподготовка», контрольные пробы были помечены соответствующими количествами меченого раствора, чтобы получить пробы QC с количественной концентрацией 0,1 мг/кг (для соединений с низким значением отклика, таких как фоксим, полученных на уровне 0,4 мг/кг). Извлечение определяли на колонке HP-50+, результаты для всех фосфорорганических пестицидов составляли от 70,4 до 118,2 %. В таблице 2 приведены извлечения для отдельного пестицида. Большинство соединений, даже полярные соединения, такие как ацетат и метамидофос, имеют хорошие данные по извлечению благодаря отличному процессу экстракции и очистки QuEChERS, как показано на рисунке 8.

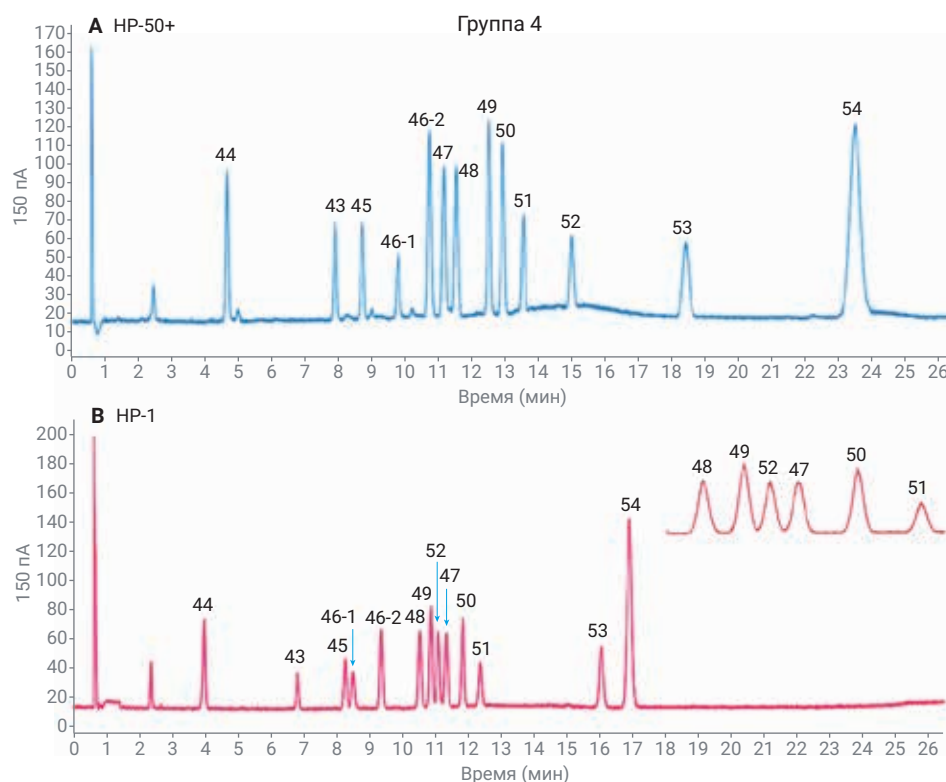


Рис. 7. Хроматограммы стандартного раствора фосфорорганического пестицида группы 4 (приблизительно 0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ Agilent HP-50+ и HP-1.

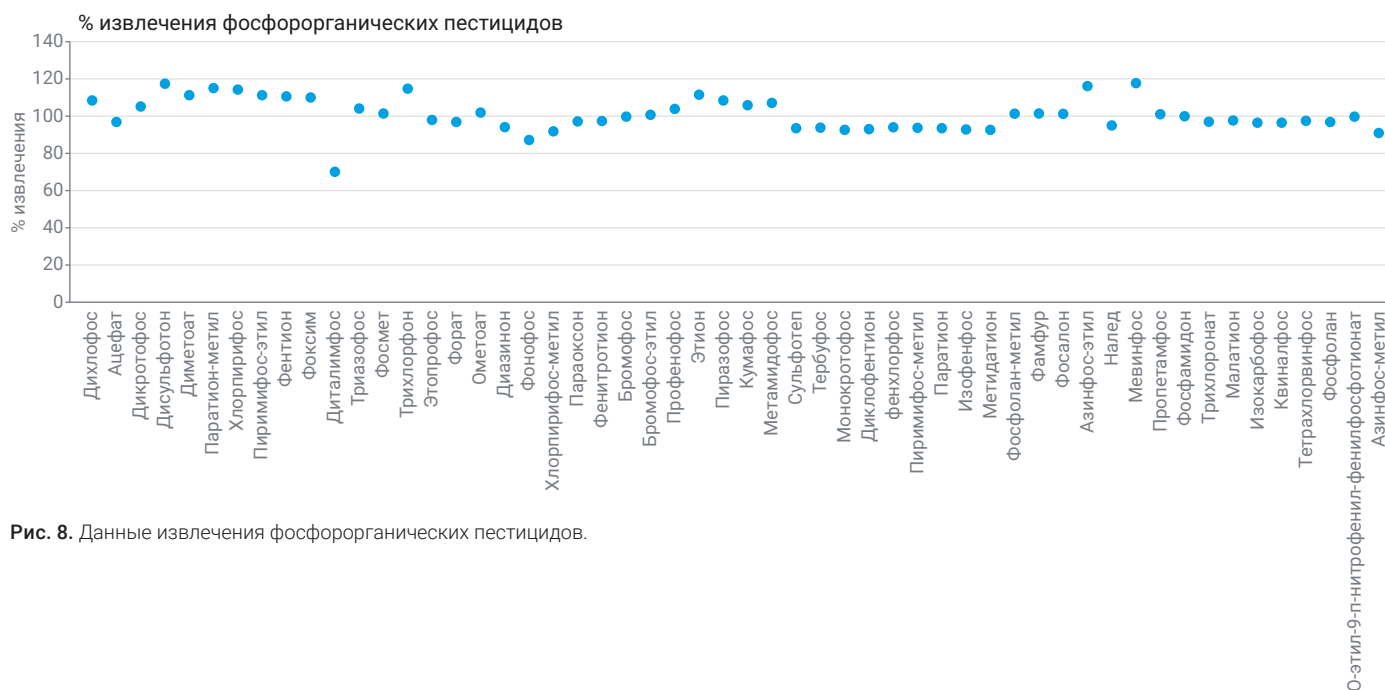


Рис. 8. Данные извлечения фосфорорганических пестицидов.

Анализ хлорорганических пестицидов

Подобно анализу фосфорорганических пестицидов, одновременные операции основного и подтверждающего измерения из однократной инъекции были выполнены с использованием системы ГХ с двумя ЭЗД для анализа хлорорганических пестицидов. В этой системе использовался делитель потоков (без поддува) на базе технологии капиллярных потоков (CFT). Хлорорганические пестициды в количестве сорока одного вида были разделены на три группы. На рис. 9-11 показан анализ смесей хлорорганических пестицидов групп 1, 2 и 3 на колонках DB-5 и DB-17.

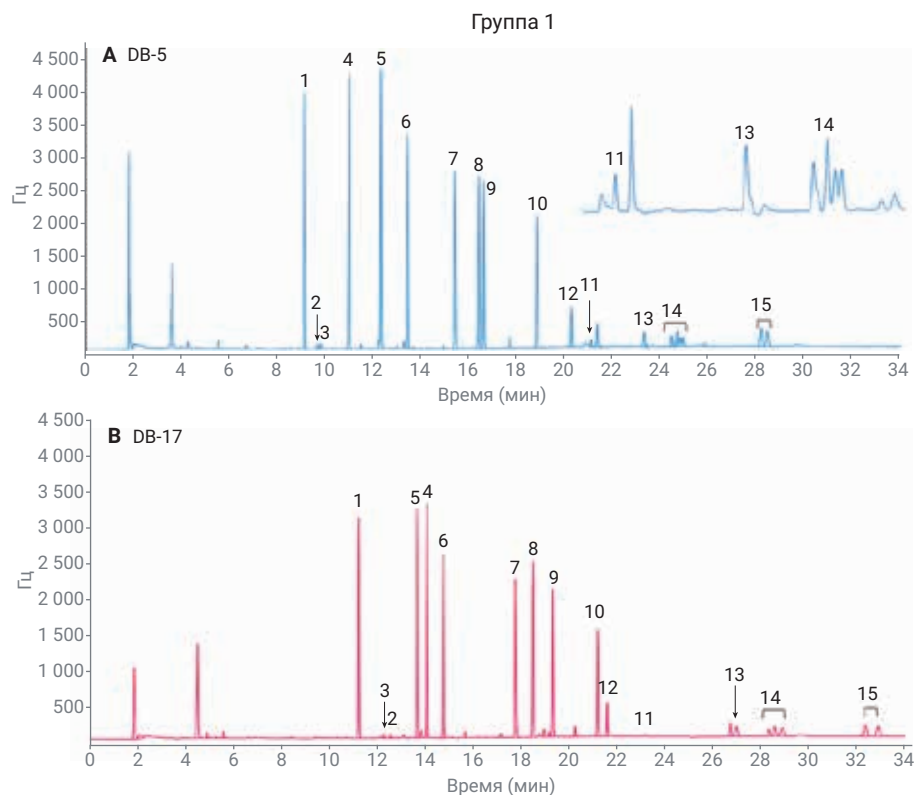


Рис. 9. Хроматограммы стандартного раствора хлорорганического пестицида группы 1 (0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ DB-5 и DB-17.

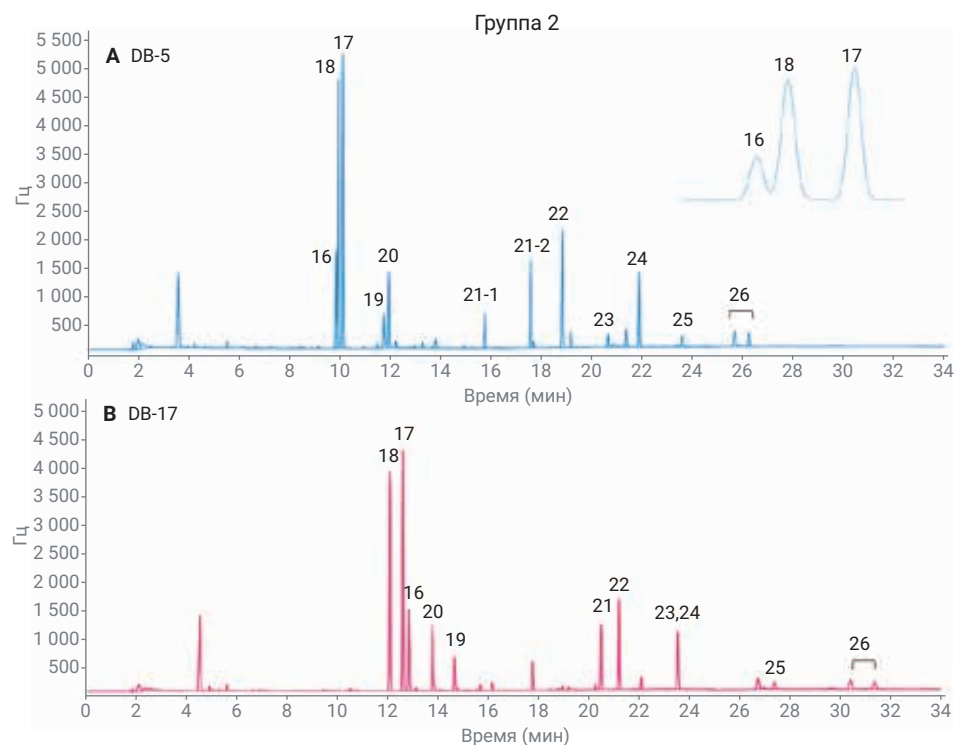


Рис. 10. Хроматограммы стандартного раствора хлорорганического пестицида группы 2 (0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ DB-5 и DB-17.

Для анализа хлорорганических пестицидов некоторые соединения, такие как цифлутрин и циперметрин, имеют изомеры. Время удерживания этих изомеров было достаточно близким, и было сложно достичь разделения по базовой линии, как показано на рис. 12. Очень важно было настроить параметры интеграции для этих соединений. Поскольку стандарты, приобретенные у поставщика, также представляли собой смеси изомеров, и никакие другие соединения не элюировались между изомерами, эти изомеры были объединены в один пик для количественного анализа. На рис. 13 показано, что функция Area Sum в программном обеспечении OpenLab CDS 2.3 может помочь интегрировать изомеры.

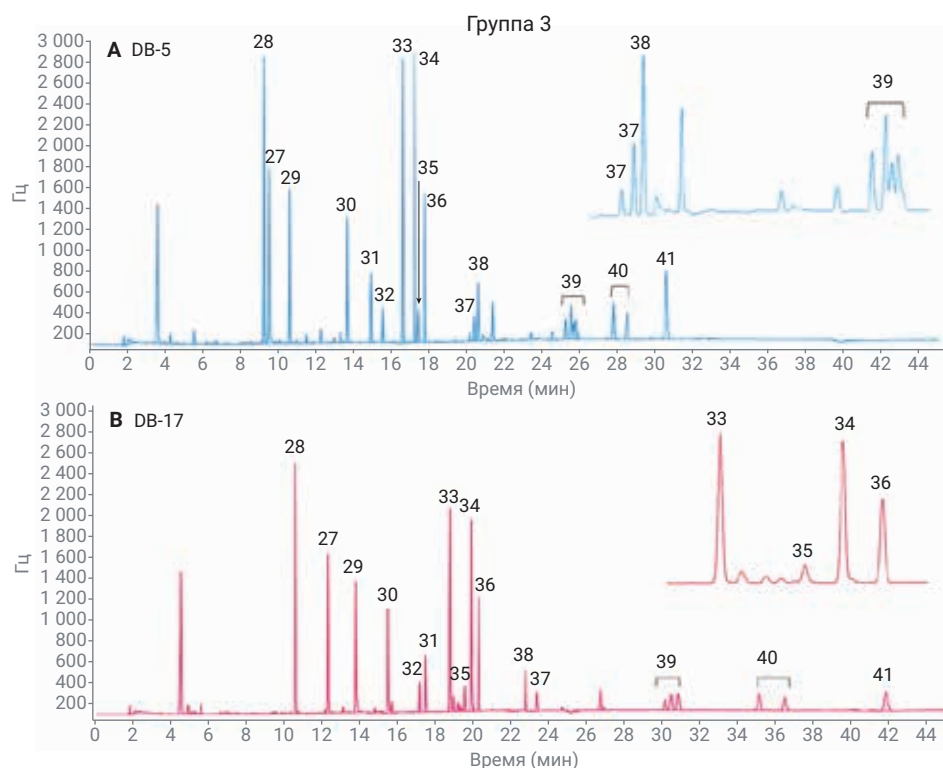


Рис. 11. Хроматограммы стандартного раствора хлорорганического пестицида группы 3 (0,1 мг/кг) на двухколоночной системе с использованием капиллярных колонок ГХ Agilent DB-5 и DB-17.

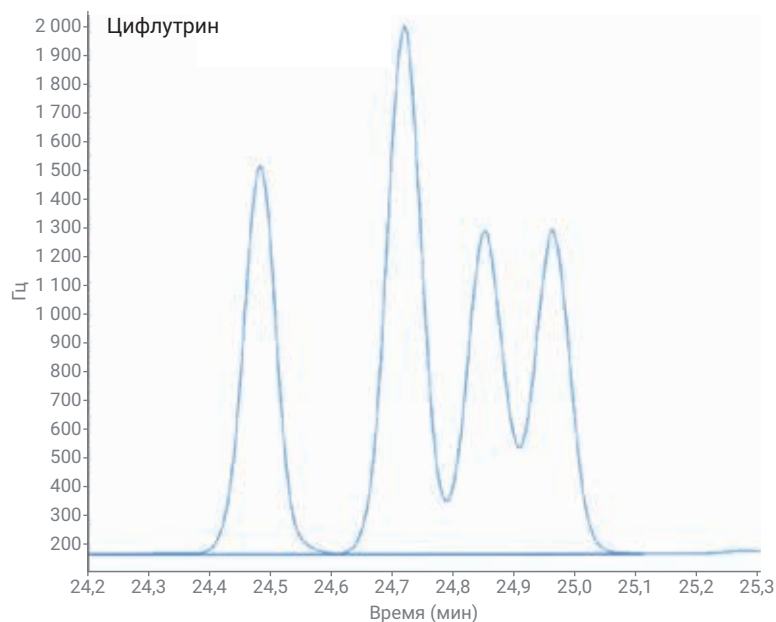


Рис. 12. Хроматограмма изомеров цифлутрина с использованием функции Area Sum для интеграции.

Матричные калибровочные стандарты и меченые контрольные пробы были приготовлены путем добавления соответствующих растворов эталонного вещества в холостую матрицу. Концентрация примесей для калибровочных стандартов составляла от 0,05 до 0,5 мг/кг в матрице яблока. Данные были обработаны с помощью программного обеспечения OpenLab CDS 2.3. В табл. 3 приведены результаты для колонки DB-5, значения $R^2 > 0,991$ для всех хлорорганических пестицидов. Значения относительного стандартного отклонения по площади для восьми параллельных вводов на трех уровнях были ниже 4%, с типичным относительным стандартным отклонением ниже 2%. По сравнению с методом NY/T 761 оптимизированная процедура экстракции и очистки была проверена путем анализа проб на уровне 0,1 мг/кг. Приемлемые извлечения были достигнуты для большинства аналитов. Извлечения составили от 77,3 до 118,6%. Кроме того, в табл. 3 показаны результаты MDL для 41 соединения. Для расчета MDL было использовано соотношение «сигнал-шум». Результаты были лучше, чем справочные результаты по методу NY/T 761.

Global parameters are used for all not specific signals

Use	Time (min)	Event	Value
☒	0.000	Slope sensitivity	1.00000
☒	0.000	Peak width	0.02000
☒	0.000	Area reject	1.00000
☒	0.000	Height reject	50.00000
☒	0.000	Shoulders mode	Off
☒	0.000	Area% reject	0.00000
☒	24.300	Area sum	On
☒	25.100	Area sum	Off
☒	28.050	Area sum	On
☒	28.700	Area sum	Off

Рис. 13. Таблица интеграции для изомеров цифлутрина.

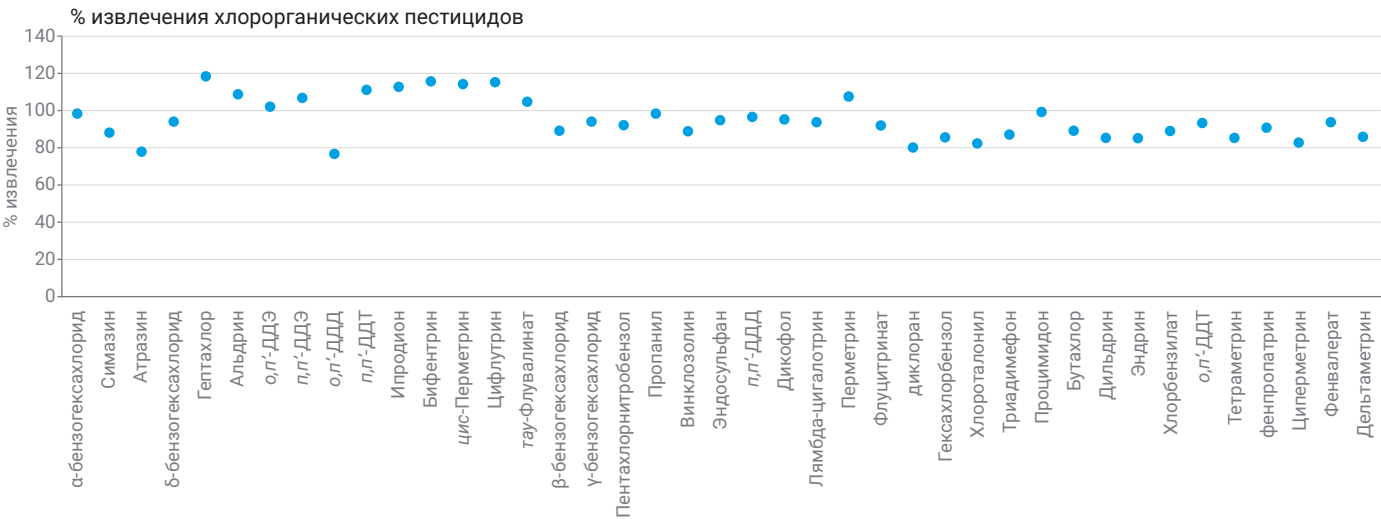


Рис. 14. Данные извлечения хлорорганических пестицидов.

Выводы

Система газовой хроматографии Agilent 8890 с четырьмя детекторами (два ПФД и два ЭЗД) использовалась для обнаружения фосфорорганических и хлорорганических пестицидов во фруктах и овощах. Разделение проб на две разные колонки, а затем на два детектора улучшило селективность, идентификацию и подтверждение фосфорорганических и хлорорганических пестицидов из однократных вводов каждого экстракта, увеличивая производительность лаборатории.

В данных рекомендациях по применению продемонстрирована отличная чувствительность, повторяемость, форма пика и разрешение для фосфорорганических и хлорорганических пестицидов, что показывает, что эта система с четырьмя детекторами является идеальной платформой для применения метода NY/T 761-2008.

Литература

1. Национальный стандарт Китая NY/T 761-2008, Determination of Organophosphorus, Organochlorine, Pyrethroid and Carbamate Residues in Vegetables and Fruits.
2. Национальный стандарт Китая GB/T 19648-2006, Determination of 500 Pesticides and Metabolites Residues in Vegetables and Fruits, Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method.
3. Национальный стандарт безопасности пищевых продуктов Китая GB 23200.113-2018, Determination of 208 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin, Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 26 августа 2019 г.
5994-1215RU