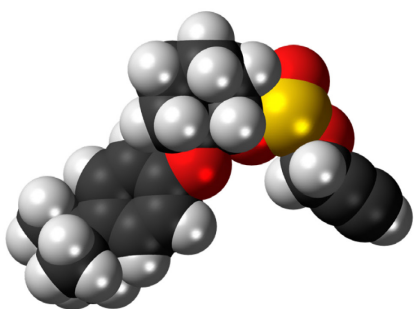




ОПРЕДЕЛЕНИЕ 76 ПЕСТИЦИДОВ ЗА 8 МИНУТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ И ГХ/МС «MAESTRO- α MS»

Чувелев Е.В.



Ключевые слова

Газовая хроматомасс-спектрометрия, пестициды, продукты питания, водород.

Резюме

Продемонстрирована возможность определения 76 пестицидов в продуктах (яблоки) за 8 минут с помощью квадрупольного масс-детектора Maestro- α MS.

Введение

Обычно в газовой хромато-масс-спектрометрии в качестве газа носителя используется гелий. Однако в последние годы использование водорода как альтернативного газа-носителя увеличивается в связи с высокой стоимостью гелия, с неудобствами монтажа баллонов и рядом других существенных преимуществ. Чувствительность анализа сопоставима по сравнению с гелием, при этом скорость хроматографии значительно увеличивается, сокращается время на один анализ. Водород можно получать, используя генератор водорода, что значительно удобнее по сравнению с тяжелыми и громоздкими баллонами для гелия, отсутствуют расходы на транспортировку.

Еще одним плюсом является факт сохранения эмиссионных свойств электронного умножителя при работе на водороде, а значит сохранения продолжительности его жизни.

Детектор Maestro- α MS, детали ионного источника и магниты оптимизированы для работы как на гелии так и на водороде, и не требуют установки или замены дополнительного оборудования. Магниты устойчивы к разрушению при воздействии водорода. Длительные испытания показали достаточную надежность, безопасность и воспроизводимость прибора и метода используя водород как газ-носитель.

Эксперимент

Калибровочные уровни бланк 0; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 мкг/мл были приготовлены внесением смеси 80 пестицидов в подготовленное яблочное пюре, не содержащее остаточных количеств пестицидов. Яблоки были куплены в местном магазине. Процедура пробоподготовки проведена стандартным методом, с использованием микротвердофазной экстракции VetexQ (Интерлаб). Навеска пробы яблок-10 г. Количество растворителя (ацетонитрила)-10 мл. Достаточная чувствительность прибора в SIM режиме позволяет анализировать образцы без дополнительного концентрирования пробы. Таким образом, после второй стадии очистки от мешающих компонентов матрицы, проба готова к анализу на ГХ-МСД.

Метод был адаптирован для получения достаточной линейной скорости газа-носителя и оптимальных хроматографических условий. Для водорода лучше использовать колонки с меньшим внутренним диаметром 0,1-0,2 мм и меньшей длины 20-25 м. Это дает гарантированную минимальную линейную скорость, высокую интенсивность и симметричность пиков, а также значительно сокращает время анализа. При этом пики становятся более узкие, за счет этого хроматографические параметры разделения не страдают.

Рис.1

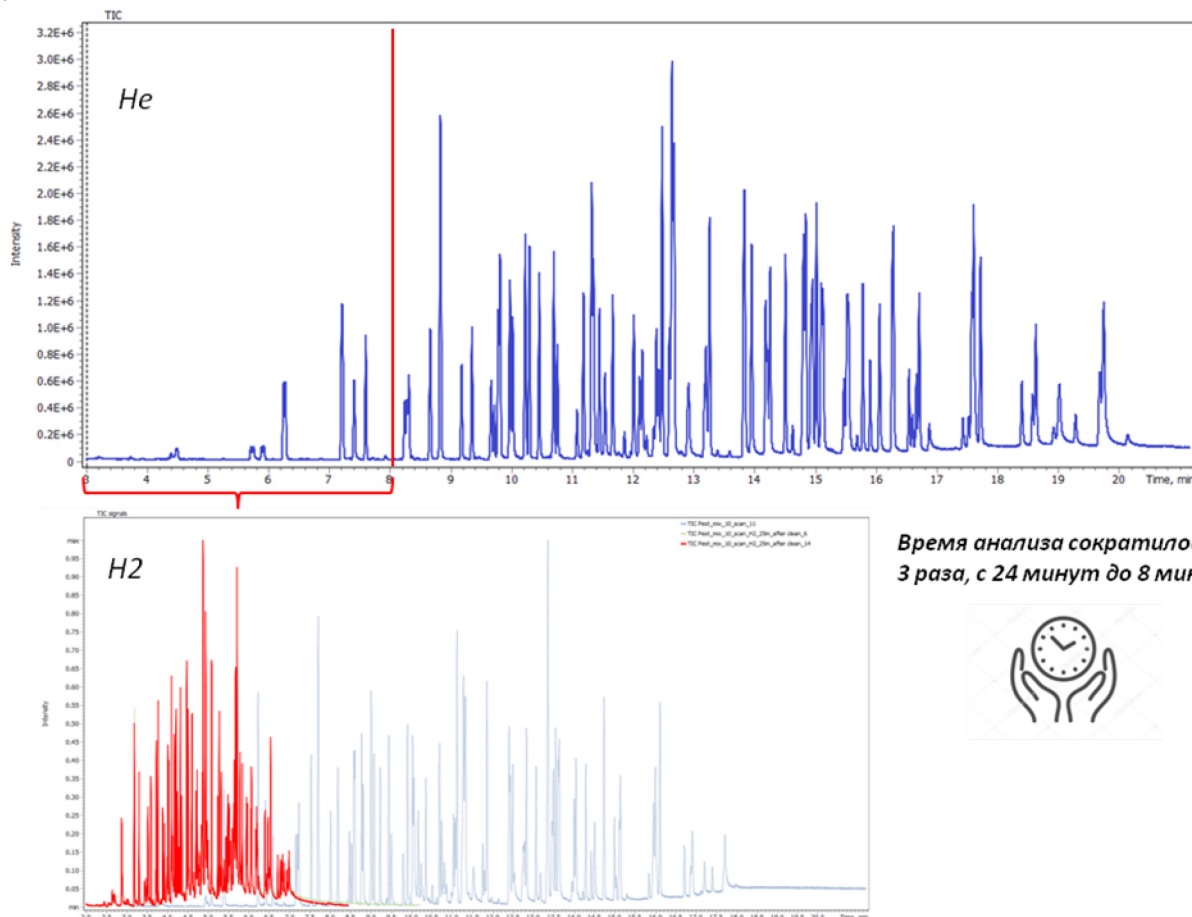


Табл. 1 Параметры метода

Генератор водорода: Parker Balston H2PD-150-220
 ГХМСД: Maestro-αMS
 Испаритель: Split/Splitless
 Хроматографическая колонка : 1 ultra 25m, 0.20mm, 0.11um
 Лайнер: Single Taper Inlet Liner w/Wool

Режим ввода пробы: Pulsed Splitless 30 psi 0.75 мин
 Температура испарителя: 250 C

Температура термостата колонки: 80 C 0.7 мин.
 40C/мин -> 150 C
 30C/мин -> 300 C 1 мин.

Режим газа носителя: Constant flow H2
 Поток газа носителя: 1.5 мл/мин
 Объем ввода : 1 мкл

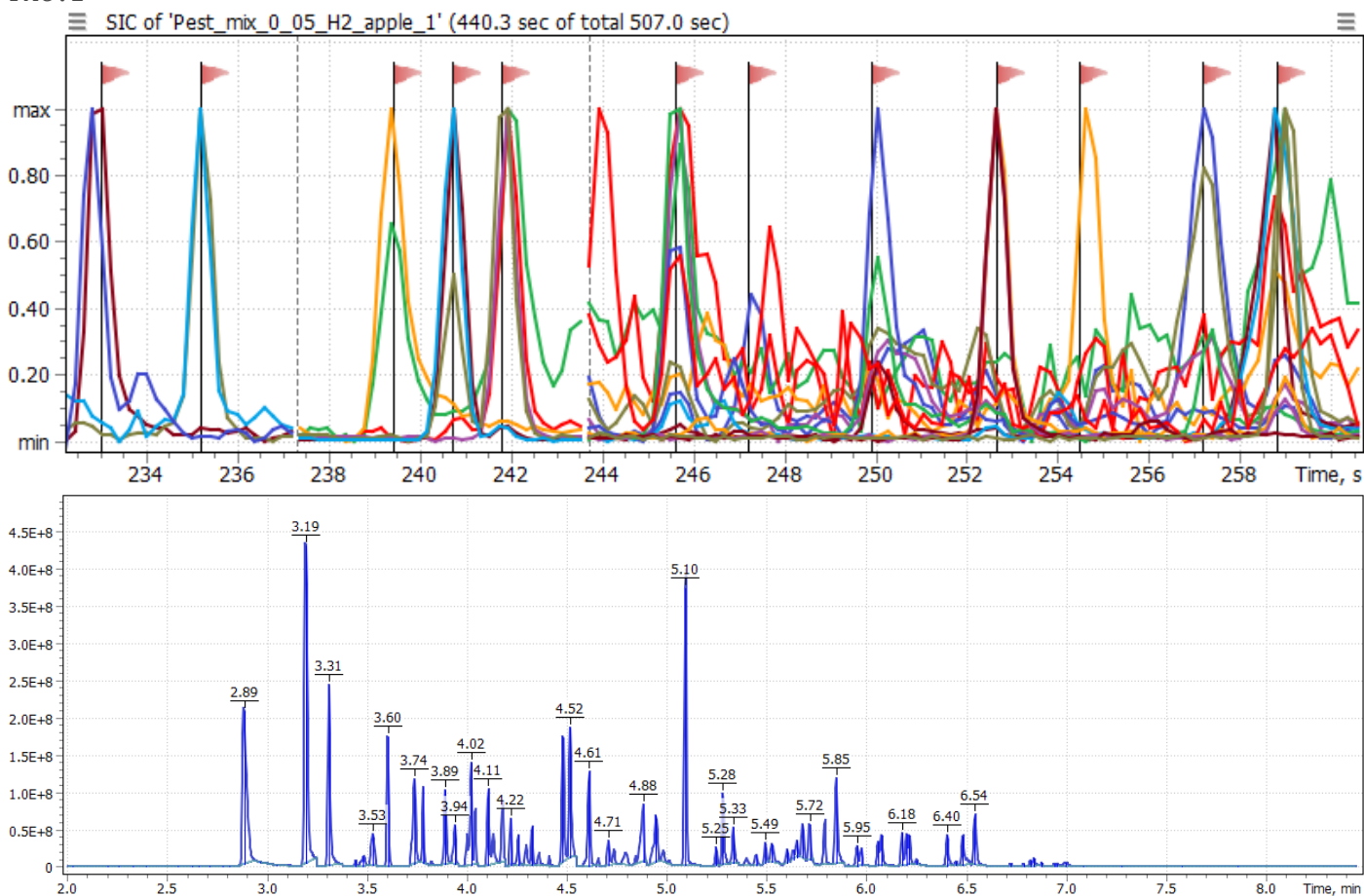
МСД

Режим ионизации: ЭУ (EI)
 Т Интерфейса МСД: 280 C
 Т Источника ионизации: 230 C
 Задержка растворителя: 2 мин.
 Режим сканирования: SIM

Табл. 2 SIM метод

#	Compound Name	Retention time	Quantification	Qualifier 1	Qualifier 2	#	Compound Name	Retention time	Quantification	Qualifier 1	Qualifier 2
			m/z	m/z	m/z				m/z	m/z	m/z
1	o-Phenylphenol	2.881	170	169		40	Buprofezin	4.934	105	106	172
2	Diphenylamine	3.187	169	167	168	41	Cyproconazole	4.955	222	224	
3	Chlorpropham	3.302	213	153		42	o,p'-DDD	5.081	235	165	237
4	Trifluralin	3.437	306	264		43	Endosulfan sulfate	5.231	387	274	
5	Dimethoate	3.459	87	93		44	Quinoxifen	5.27	237	307	309
6	Carbofuran	3.481	164	122	149	45	Trifloxystrobin	5.318	116	131	
7	Simazine	3.519	201	173	186	46	Propiconazole	5.32	172	173	259
8	Lindane	3.597	219	181	183	47	Tebuconazole	5.372	252	252	
9	Chlorotalonil	3.71	264	266	268	48	Propargite	5.436	215	173	
10	Pyrimethanil	3.732	198	199	200	49	Piperonyl butoxide	5.481	149	176	
11	Diazinon	3.771	137	179	304	50	Mefenpyr-diethyl	5.504	160	253	
12	Pirimicarb	3.882	166	238		51	Phenoxycarb	5.578	255	186	
13	Metribuzin	3.919	198	199		52	Bromopropylate	5.617	341	339	
14	Parathion-methyl	3.989	233	124		53	Fenamidone	5.622	238	268	
15	Chlorpyrifos-methyl	4.012	286	288		54	Cloquintocet-methyl	5.636	192	194	
16	Vinclozolin	4.032	285	212	287	55	Bifenthrin	5.668	181	165	166
17	Prometryn	4.093	184	226	241	56	Tebuconazole	5.702	318	333	
18	Metaxyl-M	4.095	160	132	249	57	Phosalone	5.767	182	367	
19	Spiroxamine	4.12	100			58	Pyriproxyfen	5.835	136	186	
20	Terbutryn	4.169	185	226	241	59	Fenarimol	5.928	330		
21	Pirimiphos methyl	4.209	290	305	276	60	Cyhalothrin	5.959	181	197	
22	Malathion	4.244	173			61	Metrafenone	6.041	393	379	395
23	Spiroxamine II	4.288	100			62	Fenoxaprop	6.058	288	361	
24	Chlorpyrifos	4.316	314	197	199	63	cis-Permethrin	6.165	183	184	
25	Cyprodinil	4.472	224	225	226	64	Pyridaben	6.183	147	364	
26	Penconazole	4.501	159	161	248	65	Prochloraz	6.231	180	310	
27	Fipronil	4.563	351	367	420	66	Boscalid	6.387	342	344	
28	Procymidone	4.654	96	283	285	67	Cypermethrin	6.468	181	163	
29	trans-Chlordane	4.651	373	371	375	68	Quinalofop-P-ethyl	6.467	299	372	
30	Mepanipyrim	4.696	222	223		69	Etofenprox	6.531	163	376	
31	Flutriafol	4.715	123	219	164	70	Fenvalerate	6.71	419		
32	Fludioxonil	4.745	248			71	Fenvalerate II	6.773	419		
33	Profenophos	4.83	374			72	Tau-fluvalinate	6.809	250	252	
34	Carboxin	4.847	143	235		73	Difenoconazole	6.826	323	265	
35	Myclobutanil	4.845	179			74	Deltamethrin	6.866	181	255	
36	p,p'-DDE	4.872	318	246	316	75	Deltamethrin II	6.927	181	255	
37	Kresoxim-methyl	4.927	116	131		76	Azoxystrobin	6.936	344	388	
38	Flusilazole	4.908	233	234		77	Dimethomorph	6.989	301	303	
39	Bupirimate	4.933	273	316		78	Famoxadone	6.967	330	329	315

Рис. 2



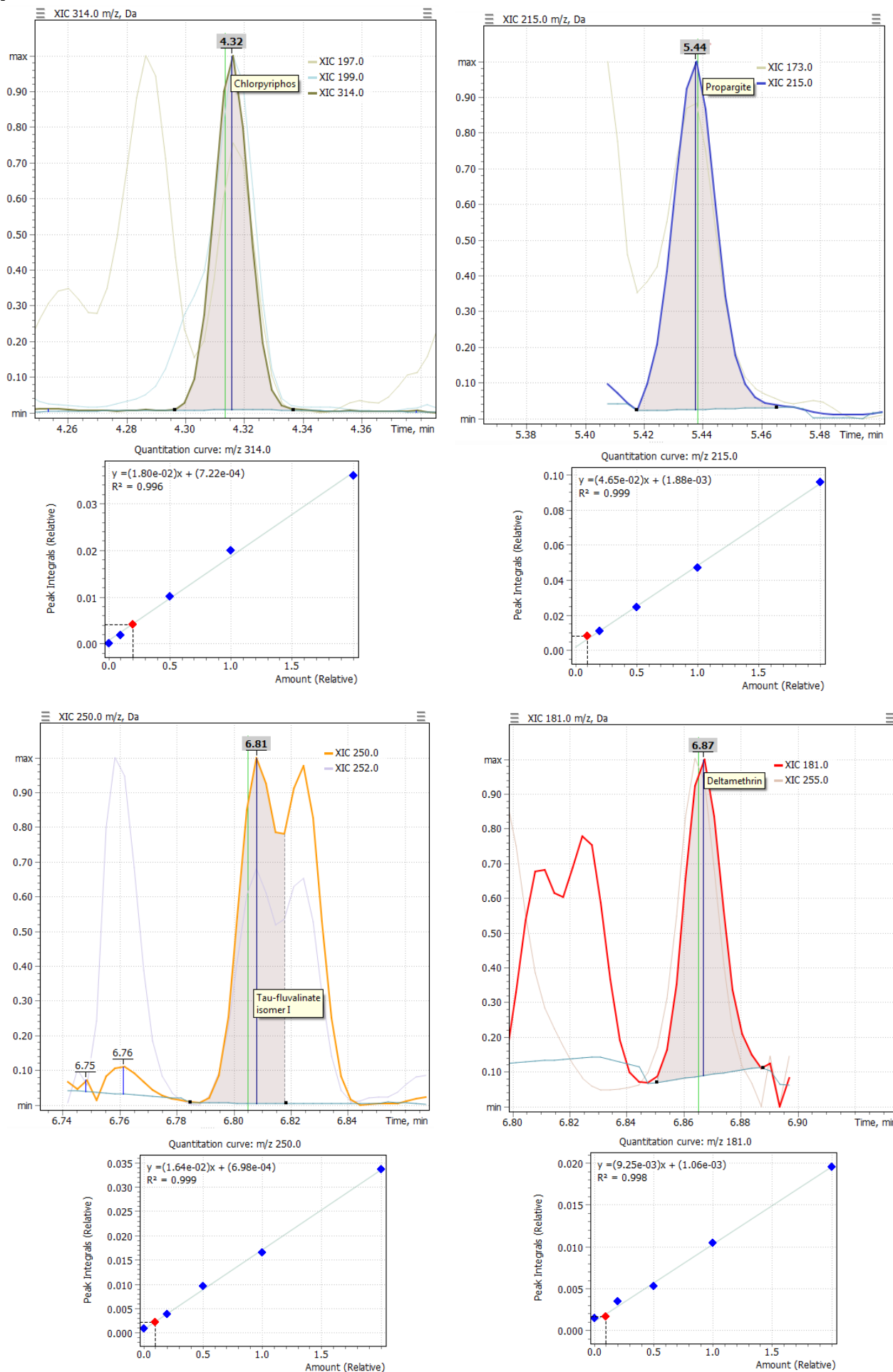
Результаты

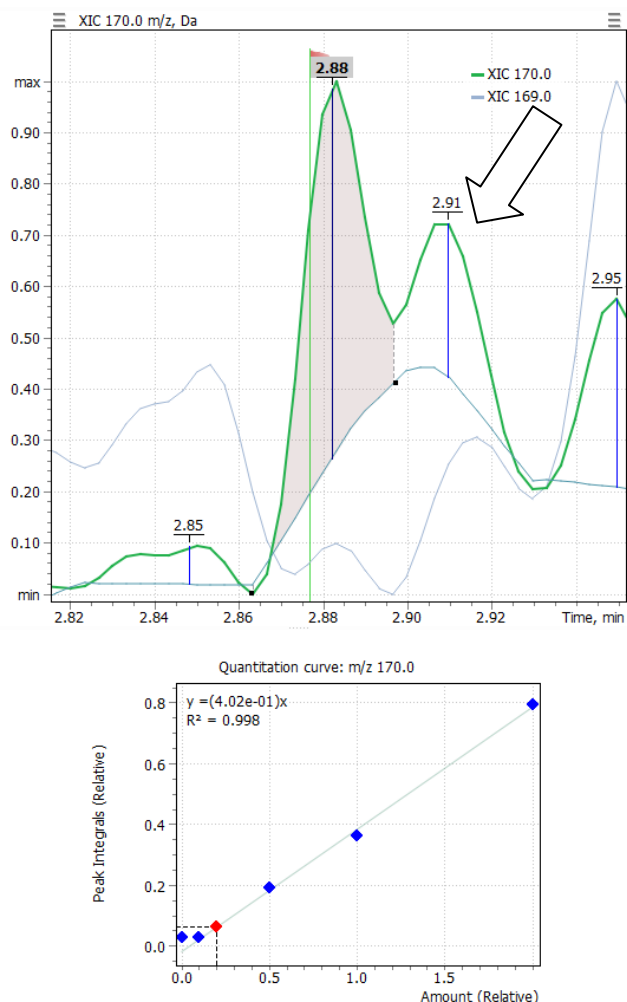
Уменьшение длины колонки с 30м до 25м, а также внутреннего диаметра с 0,25мм до 0,2мм позволило уменьшить время анализа с 24 минут до 8, по сравнению со стандартными аналитическими условиями для гелия. Детектор Maestro-αMS с турбомолекулярным насосом позволяет анализировать низкие концентрации пестицидов в образцах, используя достаточно высокую скорость газа-носителя (водорода) до 2 мл/мин. На рисунке 4 представлены хроматограммы ХИС концентрации 0,01 мкг/мл и калибровочные прямые Хлорпирифоса, Пропаргита, Тау-флувалината, Дельтаметрина и О-Фенилфенола. Таблица 3 показывает результаты линейности калибровочных прямых (коэффициент детерминации R^2) по 6 уровням, включая 0-бланк.

Табл.3 Коэффициент детерминации

#	Compound Name	R^2	#	Compound Name	R^2	#	Compound Name	R^2
1	o-Phenylphenol	0.998	27	Fipronil	0.998	53	Fenamidone	0.997
2	Diphenylamine	0.998	28	Procymidone	-	54	Cloquintocet-mexyl	0.999
3	Chlorpropham	0.999	29	trans-Chlordane	0.999	55	Bifenthrin	0.999
4	Trifluralin	0.999	30	Mepanipyrim	0.999	56	Tebufofenpyrad	0.996
5	Dimethoate	0.998	31	Flutriafol	0.997	57	Phosalone	0.999
6	Carbofuran	0.998	32	Fludioxonil	0.999	58	Pyriproxyfen	0.998
7	Simazine	0.999	33	Profenophos	0.997	59	Fenarimol	0.996
8	Lindane	0.999	34	Carboxin	0.995	60	Cyhalothrin	0.999
9	Chlorotalonil	0.999	35	Myclobutanil	0.998	61	Metrafenone	0.999
10	Pyrimethanil	0.999	36	p,p'-DDE	0.999	62	Fenoxaprop	0.993
11	Diazinon	0.999	37	Kresoxim-methyl	0.999	63	cis-Permethrin	0.997
12	Pirimicarb	0.996	38	Flusilazole	0.996	64	Pyridaben	0.997
13	Metribuzin	0.998	39	Bupirimate	0.998	65	Prochloraz	-
14	Parathion-methyl	0.999	40	Buprofezin	0.999	66	Boscalid	0.999
15	Chlorpyrifos-methyl	0.999	41	Cyproconazole	0.993	67	Cypermethrin	0.993
16	Vinclozolin	0.999	42	o,p'-DDD	0.999	68	Quizalofop-P-ethyl	0.999
17	Prometryn	0.995	43	Endosulfan sulfate	0.999	69	Etofenprox	0.999
18	Metalaxyl-M	0.994	44	Quinoxifen	0.998	70	Fenvalerate	0.995
19	Spiroxamine	0.998	45	Trifloxystrobin	0.999	71	Fenvalerate II	0.993
20	Terbutryn	0.993	46	Propiconazole	0.999	72	Tau-fluvalinate	0.999
21	Pirimiphos methyl	0.999	47	Tebuconazole	-	73	Difenoconazole	0.996
22	Malathion	0.999	48	Propargite	0.998	74	Deltamethrin	0.998
23	Spiroxamine II	-	49	Piperonyl butoxide	0.998	75	Deltamethrin II	0.999
24	Chlorpyrifos	0.996	50	Mefenpyr-diethyl	0.999	76	Azoxystrobin	0.994
25	Cyprodinil	0.998	51	Phenoxycarb	0.998	77	Dimethomorph	0.999
26	Penconazole	0.995	52	Bromopropylate	0.999	78	Famoxadone	0.997

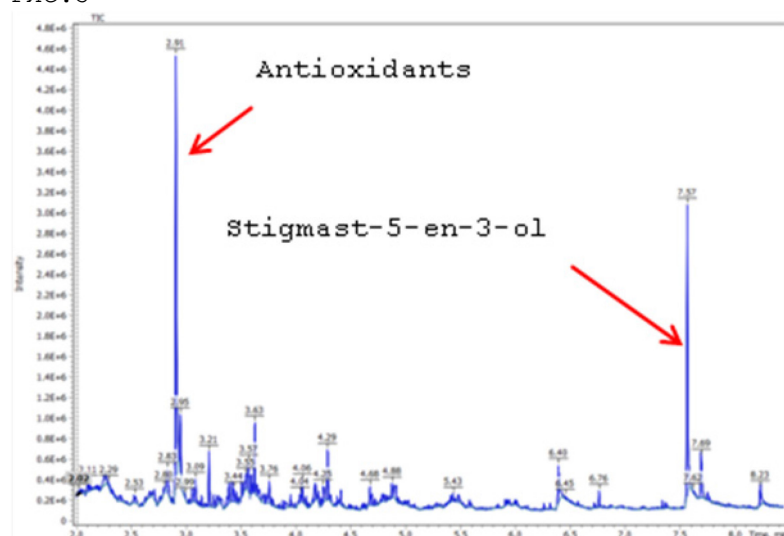
Рис. 4





Выделяющиеся в процессе пробоподготовки органические компоненты, вызывают эффект "матрицы". В плодах яблок, например, содержатся антиоксиданты которые мешают определению некоторых пестицидов. Как видно из хроматограммы О-Фенилфенола пик 170 массы раздваивается из-за присутствия рядом интенсивного пика 2,4-ди-трет-бутилфенола. Тем не менее, калибровочная зависимость по этому компоненту имеет высокий коэффициент детерминации 0,998.

Рис. 5



Заключение

Результаты работы подтверждают, что с помощью одноквадрупольного прибора ГХ-МСД Maestro-αMS можно успешно анализировать более 75 соединений за менее чем 8 минут, используя водород в качестве газа-носителя. Несмотря на экстремально короткое время газовой хроматографии для такого большого количества компонентов, удается добиться достаточного разделения и высокой чувствительности метода на уровне 0,005 мг/кг. Таким образом, получается значительная экономия как временных так и денежных ресурсов. Длительные испытания в условиях лаборатории показали хорошую воспроизводимость метода. Высокая скорость откачки турбомолекулярного насоса и система автоматического отключения газа-носителя при утечках водорода, которой оборудованы все приборы Maestro GC, гарантируют безопасность работы.



За дополнительной информацией обращайтесь в компанию Интерлаб



127055, Москва, Тихвинский пер., д.11 стр.2
т. (495) 788-09-83, ф. (495) 755-77-61
www.interlab.ru
e-mail: interlab@interlab.ru

Екатеринбург:
т. (343) 379-57-33,
ф. (343) 379-57-34
e-mail: ural@interlab.ru

Новосибирск:
т. (383) 330-56-91
ф. (383) 330-56-03
e-mail: nsk@interlab.ru

Санкт Петербург:
т/ф. (812) 643-14-23
e-mail: spb@interlab.ru