

Análisis de pesticidas organofosforados y organoclorados en frutas y verduras mediante un sistema GC Agilent 8890 con cuatro detectores

Autor

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghái) Co. Ltd,
Shanghái 200131 R.P. China

Resumen

La nota de aplicación describe un método analítico eficaz y fiable para la determinación de residuos de pesticidas organofosforados y organoclorados en frutas y verduras de conformidad con el estándar de China NY/T 761-2008.¹ Se utilizó un dispositivo de tecnología de flujo capilar (CFT) bidireccional sin purgar para dividir la muestra 1:1 en dos columnas y, a continuación, en dos detectores. En comparación con el procedimiento de pretratamiento tradicional descrito en el estándar NY/T 761-2008, se utilizó un método rápido, fácil, económico, eficaz, robusto y seguro (QuEChERS) en esta aplicación y se proporcionó una limpieza de la matriz de muestras suficiente, a la vez que se preservó la detección de analitos de nivel bajo. Se evaluaron la reproducibilidad de área, la linealidad y la recuperación para los pesticidas organofosforados y organoclorados mediante un sistema GC Agilent 8890 con cuatro detectores.

Introducción

El uso de pesticidas ha desempeñado un papel importante en la prevención y el control de plagas y la mejora resultante del rendimiento agrícola. Los dos tipos de pesticidas habituales utilizados en los tratamientos agrícolas tienen estructuras químicas organofosforadas y organocloradas.

Para la determinación de residuos de pesticidas organofosforados y organoclorados en frutas y verduras, se utilizaron de forma generalizada cromatografía de gases (GC), cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (GC/MS) y cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas en tándem (GC/MS/MS). En consecuencia, China publicó una serie de estándares para la determinación de estos pesticidas. El estándar NY/T 761-2008 describe un método de GC con un detector de captura de electrones (ECD) y un detector fotométrico de llama (FPD). El estándar GB/T 19648-2006² describe un método de GC/MS para 500 pesticidas, y el estándar GB 23200.113-2018³ constituye un método de GC/MS/MS para 208 pesticidas. Los métodos de espectrometría de masas tienen ventajas evidentes en el análisis cuantitativo y

pueden determinar docenas e incluso centenares de residuos de pesticidas de forma simultánea con una alta eficiencia. Por consiguiente, el precio del instrumento es relativamente caro. Aunque la cromatografía de gases tiene una capacidad menos cualitativa que la MS, muchos laboratorios todavía la aceptan debido a sus detectores selectivos y su bajo coste de detección. El ECD tiene una selectividad excelente para el cloro y resulta una buena opción para el análisis de pesticidas organoclorados. El FPD tiene una selectividad elevada para el azufre y el fósforo y resulta una buena opción para el análisis de pesticidas organofosforados. En el método NY/T 761, se utilizan una columna principal y una columna de confirmación en tándem para obtener un análisis cualitativo preciso y evitar resultados falsos positivos. Este sistema de doble columna también proporciona resultados cuantitativos para los pesticidas organofosforados y organoclorados cuando se utilizan con dos FPD y dos ECD. Normalmente, los laboratorios requieren dos sistemas GC para seguir de forma estricta el método NY/T 761. Sin embargo, el GC 8890 puede tener dos FPD y dos ECD instalados en un instrumento para proporcionar una mayor flexibilidad en comparación

con otros GC del laboratorio. Para el análisis de pesticidas organofosforados y organoclorados, los laboratorios no tienen que cambiar el hardware; lo único que tienen que hacer es volver a instalar las distintas columnas en los distintos detectores.

El pretratamiento de las muestras es importante para el análisis de residuos de varios pesticidas, que afectan directamente a la eficiencia y la sensibilidad del trabajo. El método NY/T 761 utiliza una extracción y unos procedimientos de limpieza laboriosos y tradicionales para el pretratamiento de las muestras. El procedimiento de limpieza de los pesticidas organoclorados y los pesticidas organofosforados es distinto. Esto significa que se requieren dos pretratamientos distintos para la misma muestra cuando deben analizarse pesticidas organofosforados y organoclorados. El popular método de pretratamiento de las muestras de QuEChERS es el método óptimo para el análisis de muestras de alta productividad. Sobre todo, se puede utilizar el mismo proceso de pretratamiento de las muestras para pesticidas organofosforados y organoclorados, que mejora en gran medida la eficiencia del análisis.

Experimento

Instrumentos

Se utilizó un GC 8890 con un inyector split/splitless con dos ECD y dos FPD para esta serie de experimentos. Se utilizó un dispositivo de CFT bidireccional sin purgar para dividir la muestra 1:1 en dos columnas para la detección en dos detectores. Para el análisis de pesticidas organofosforados, la columna principal y la columna de confirmación fueron la HP-50+ de Agilent y la HP-1 de Agilent. Se utilizó un sistema ECD doble, de doble columna, con una columna de análisis principal DB-5 de Agilent y una columna de confirmación DB-17 de Agilent para separar los pesticidas organoclorados. El análisis de pesticidas organofosforados y el análisis de pesticidas organoclorados no se pueden realizar de forma simultánea debido a sus distintos programas de temperatura. En comparación con el GC 7890 de Agilent, que solo puede instalar tres detectores como máximo, el GC 8890 es más flexible y puede instalar cuatro detectores a la vez. Por lo tanto, los laboratorios no tienen que cambiar el hardware; solo tienen que volver a instalar las columnas adecuadas en los detectores adecuados. La figura 1 muestra el esquema de la configuración del instrumento. La tabla 1 enumera las condiciones cromatográficas utilizadas para estos análisis.

Reactivos y sustancias químicas

Todos los reactivos y disolventes fueron de calidad HPLC. El acetonitrilo (ACN) y el hexano se compraron en J&K Scientific LTD. La acetona se compró en ANPEL Laboratory Technologies (Shanghái) Inc. Todos los estándares individuales de organofosforados y organoclorados se compraron en J&K Scientific LTD y ANPEL Laboratory Technologies (Shanghái) Inc.

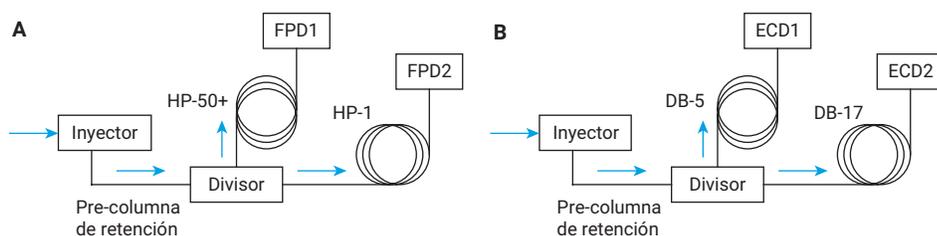


Figura 1. Tecnología de flujo capilar Agilent/divisor bidireccional sin gas auxiliar (ref. G3181B) y diagrama de configuración de instrumento de confirmación simultánea a partir de una sola inyección en las columnas primaria y de confirmación. (A) FPD para detección de fósforo, (B) ECD para detección de cloro.

Tabla 1. Condiciones cromatográficas.

Método de organofosforados	
GC	GC 8890 de Agilent equipado con dos FPD
Inyector	Split/splitless Temperatura: 220 °C Modo splitless, flujo de purga de 60 ml/min a 0,75 min.
Liner	Una punta splitless ultrainerte de Agilent con lana de vidrio (ref. 5190-2293)
Inyección	2 µl
Pre-columna de retención	Tubo de sílice fundida desactivada, 0,5 m × 0,53 mm de d.i. (ref. 160-2535-5)
Columna	Columna 1: HP-50+ de Agilent, 30 m × 0,53 mm, 1 µm (ref. 19095L-023) Columna 2: HP-1 de Agilent, 30 m × 0,53 mm, 1,5 µm (ref. 19095Z-323)
Gas portador	Nitrógeno, 10 ml/min, flujo constante (el flujo de la columna es el mismo que para las columnas 1 y 2)
Horno	150 °C (2 minutos), 8 °C/min a 250 °C (12 minutos)
FPD Plus 1 y 2	Temperatura: 250 °C Bloque de emisión: 150 °C, Hidrógeno: 60 ml/min Aire: 60 ml/min Gas de arrastre (N ₂): 60 ml/min

Método de organoclorados	
GC	GC 8890 de Agilent equipado con dos ECD
Inyector	Split/splitless Temperatura: 200 °C Modo split, relación de split: 10:1
Liner	Ultrainerte de Agilent, split, baja caída de presión, lana de vidrio (ref. 5190-2295)
Inyección	2 µl
Pre-columna de retención	Tubo de sílice fundida desactivada, 0,5 m × 0,53 mm de d.i. (ref. 160-2535-5)
Columna	Columna 1: DB-5 de Agilent, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (ref. 122-5032) Columna 2: DB-17 de Agilent, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (ref. 122-1732)
Gas portador	Nitrógeno, 1 ml/min, flujo constante (el flujo de la columna es el mismo que para las columnas 1 y 2)
Horno	150 °C (2 minutos), 6 °C/min a 270 °C (12 minutos, mantener 23 minutos para el análisis de deltametrina)
ECD 1 y 2	Temperatura: 320 °C Gas de arrastre (N ₂): 25 ml/min

Soluciones y estándares

La tabla 2 muestra 54 pesticidas organofosforados divididos en cuatro grupos. De conformidad con los valores de respuesta de cada pesticida en el instrumento, se añadió de forma precisa un determinado volumen de la solución de estándares del mismo grupo y de diluyó con acetona. Se utilizó el mismo método para preparar los cuatro grupos de soluciones madre de la mezcla de pesticidas organofosforados. Los estándares de calibración se diluyeron mediante blanco de matriz (consulte Preparación de muestras).

Tabla 2. Resultados de los datos del análisis de pesticidas organofosforados en una columna HP-50+ de Agilent.

N.º	Nombre	Rango de linealidad (mg/kg)	R ²	RSD (%) (n = 8)			MDL (mg/kg)	Recuperación (%)	Grupo
				Bajo	Medio	Alto			
1	Diclorvos	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,5	1,5	0,004	108,9	1
2	Acefato	0,05-0,5	0,9989	4,6	3,1	1,6	0,007	97,7	1
3	Dicrotofos	0,05-0,5	0,997	4,3	2,3	1,6	0,007	105,3	1
4	Disulfotón	0,05-0,5	0,9984	3,1	2,7	2,1	0,006	118,2	1
5	Dimetoato	0,05-0,5	0,9981	0,6	1,6	1,3	0,002	111,4	1
6	Metil paratión	0,05-0,5	0,9984	1,6	2,1	1,6	0,003	116	1
7	Clorpirifos	0,05-0,5	0,9982	2,7	1,7	1,3	0,003	115,1	1
8	Etilpirimifos	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Fentión	0,05-0,5	0,999	3	2,4	1,6	0,005	111	1
10	Foxim	0,2-2,0	0,9922	4,4	2,8	3,6	0,05	110,9	1
11	Ditalimfos	0,05-0,5	0,9994	2,6	1,6	1,1	0,004	70,4	1
12	Triazofos	0,05-0,5	0,9992	3,6	2	2,4	0,007	104,5	1
13	Fosmet	0,2-2,0	0,9998	2,2	2,2	1,6	0,009	102	1
14	Triclorfón	0,2-2,0	0,999	3	3,5	2,2	0,05	115,4	2
15	Etoprofos	0,05-0,5	0,9987	1,2	1,5	1,9	0,004	98,5	2
16	Forato	0,05-0,5	0,9988	2	1,2	1,9	0,004	97,4	2
17	Ometoato	0,05-0,5	0,9982	4,5	3,7	1,8	0,008	102,5	2
18	Diacinón	0,05-0,5	0,998	2,5	1,5	1,9	0,006	95	2
19	Fonofos	0,05-0,5	0,9968	3,5	2,3	2,2	0,003	87,4	2
20	Clorpirifos metil	0,05-0,5	0,9986	2,4	1,2	1,7	0,004	92,1	2
21	Paraoxón	0,05-0,5	0,9991	3,5	2	1,1	0,007	97,2	2
22	Fenitrotión	0,05-0,5	0,9992	2,9	2,8	1,4	0,005	97,4	2
23	Bromofos	0,05-0,5	0,9986	3,6	3,1	1,1	0,009	100,2	2
24	Bromofos-etil	0,05-0,5	0,999	2,2	1,6	0,9	0,007	101	2
25	Profenofos	0,05-0,5	0,9995	3,4	2,7	0,8	0,008	104,7	2
26	Etión	0,05-0,5	0,9995	1,6	1,7	0,8	0,004	111,6	2
27	Pirazofós	0,2-2,0	0,9998	2,4	3,1	2,4	0,02	108,6	2
28	Cumafos	0,2-2,0	0,9997	4,2	2,6	2,6	0,02	107,1	2
29	Metamidofos	0,05-0,5	0,9999	3,5	3,2	2,9	0,004	107,7	3
30	Sulfotep	0,05-0,5	0,9999	2,1	1,2	1,7	0,001	94,1	3
31	Terbufos	0,05-0,5	0,9999	2,2	2,1	2,2	0,003	94	3
32	Monocrotofos	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Diclofentión	0,05-0,5	0,9999	3,4	1,7	1,4	0,003	93,2	3
34	Fenclorfos	0,05-0,5	0,9999	2,2	1,4	1,5	0,003	94,7	3
35	Metilpirimifos	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Paratión	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Isofenfos	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Metidatión	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Fosfolano-metilo	0,05-0,5	0,998	2,3	2,9	1,7	0,01	102	3
40	Famfur	0,05-0,5	0,9999	2,7	2,6	3,2	0,02	102	3
41	Fosalón	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Etilazinfos	0,2-2,0	0,9996	2,8	2,3	1,7	0,02	116,5	3
43	Naled	0,1-1,0	0,9999	2,6	3,3	1,9	0,02	95,5	4
44	Mevinfos	0,05-0,5	0,9998	3,9	2,6	1,3	0,005	118,1	4
45	Propetamfos	0,05-0,5	0,9995	4	2,8	1,4	0,007	101,5	4

La tabla 3 muestra 41 pesticidas organoclorados divididos en tres grupos. Se añadió de forma precisa un determinado volumen de la solución de estándares del pesticida y se diluyó con hexano. Se utilizó el mismo método para preparar los tres grupos de soluciones madre de la mezcla de pesticidas organoclorados. Los estándares de calibración se diluyeron mediante blanco de matriz (consulte Preparación de muestras).

Tabla 2. Resultados de los datos del análisis de pesticidas organofosforados en una columna HP-50+ de Agilent (continuación).

N.º	Nombre	Rango de linealidad (mg/kg)	R ²	RSD (%) (n = 8)			MDL (mg/kg)	Recuperación (%)	Grupo
				Bajo	Medio	Alto			
46-1	Fosfamidón-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Fosfamidón-2								4
47	Tricloronato	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Malatión	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,9	1	0,005	98,1	4
49	Isocarbofos	0,05-0,5	0,9999	2,6	1,8	1	0,004	96,9	4
50	Quinalfos	0,05-0,5	0,9999	2,8	1,6	1	0,004	97	4
51	Tetraclorvinfos	0,05-0,5	0,9998	2,1	2,4	0,8	0,007	97,9	4
52	Fosfolán	0,05-0,5	0,9999	2,7	3,3	2,5	0,02	97,2	4
53	EPN	0,05-0,5	0,9993	2,8	3,8	1,8	0,009	100,4	4
54	Metilazinfos	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

Tabla 3. Resultados de los datos del análisis de pesticidas organoclorados en una columna DB-5 de Agilent.

N.º	Nombre	Rango de linealidad (mg/kg)	R ²	RSD (%) (n = 8)			MDL (mg/kg)	Recuperación (%)	Grupo
				0,05 mg/kg	0,1 mg/kg	0,5 mg/kg			
1	α-BHC	0,05-0,5	0,9996	1,1	1,2	1	0,00003	98,6	1
2	Simazina	0,05-0,5	0,9931	0,8	1,3	1	0,002	88,1	1
3	Atrazina	0,05-0,5	0,9912	2,1	0,9	1	0,002	78,3	1
4	δ-BHC	0,05-0,5	0,9991	0,6	1,3	1	0,00003	93,7	1
5	Heptacloro	0,05-0,5	0,9996	0,8	1,1	0,8	0,00003	118,6	1
6	Aldrina	0,05-0,5	0,9997	0,6	1,2	0,8	0,00004	108,5	1
7	o,p'-DDE	0,05-0,5	0,9997	1,1	1,2	0,7	0,00004	101,7	1
8	p,p'-DDE	0,05-0,5	0,9998	0,7	1,1	0,9	0,00005	106,6	1
9	o,p'-DDD	0,05-0,5	0,9996	1,2	1,1	0,8	0,00004	77,3	1
10	p,p'-DDT	0,05-0,5	0,9997	0,9	0,5	0,5	0,00006	111	1
11	Iprodiona	0,05-0,5	0,9974	1	1,3	1,7	0,0007	113,5	1
12	Bifentrina	0,05-0,5	0,9998	1	1,7	0,8	0,0002	116	1
13	cis-permetrina	0,05-0,5	0,9999	1,6	2,2	0,8	0,0004	114	1
14-1	Ciflutrin-1	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,8	1,1	0,0005	114,8	1
14-2	Ciflutrin-2								1
14-3	Ciflutrin-3								1
14-4	Ciflutrin-4								1
15-1	tau-fluvalinato-1	0,05-0,5	0,999	2,8	1,4	0,7	0,0005	105	1
15-2	tau-fluvalinato-2								1
16	β-BHC	0,05-0,5	0,9998	1	0,2	0,8	0,00007	89,2	2
17	γ-BHC	0,05-0,5	0,9999	1,4	0,3	0,9	0,00003	94,7	2
18	Pentacloronitrobenzeno	0,05-0,5	0,9999	1,2	0,2	0,9	0,00003	91,6	2
19	Propanil	0,05-0,5	0,9999	4	1,1	1	0,0002	98,7	2
20	Vinclozólín	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,3	0,8	0,00009	89,4	2
21-1	Endosulfán-1	0,05-0,5	0,9984	2,1	0,5	0,8	0,00008	94,8	2
21-2	Endosulfán-2								2
22	p,p'-DDD	0,05-0,5	0,9995	3,8	2	1	0,00006	96,4	2
23	Dicofol	0,05-0,5	0,9982	2	2,8	3,3	0,0006	95,6	2
24	Lambdacialotrina	0,05-0,5	0,9991	2,1	0,4	0,9	0,0001	94,1	2
25	Permetrina	0,05-0,5	0,9987	2,3	1,3	2,2	0,0005	107,5	2

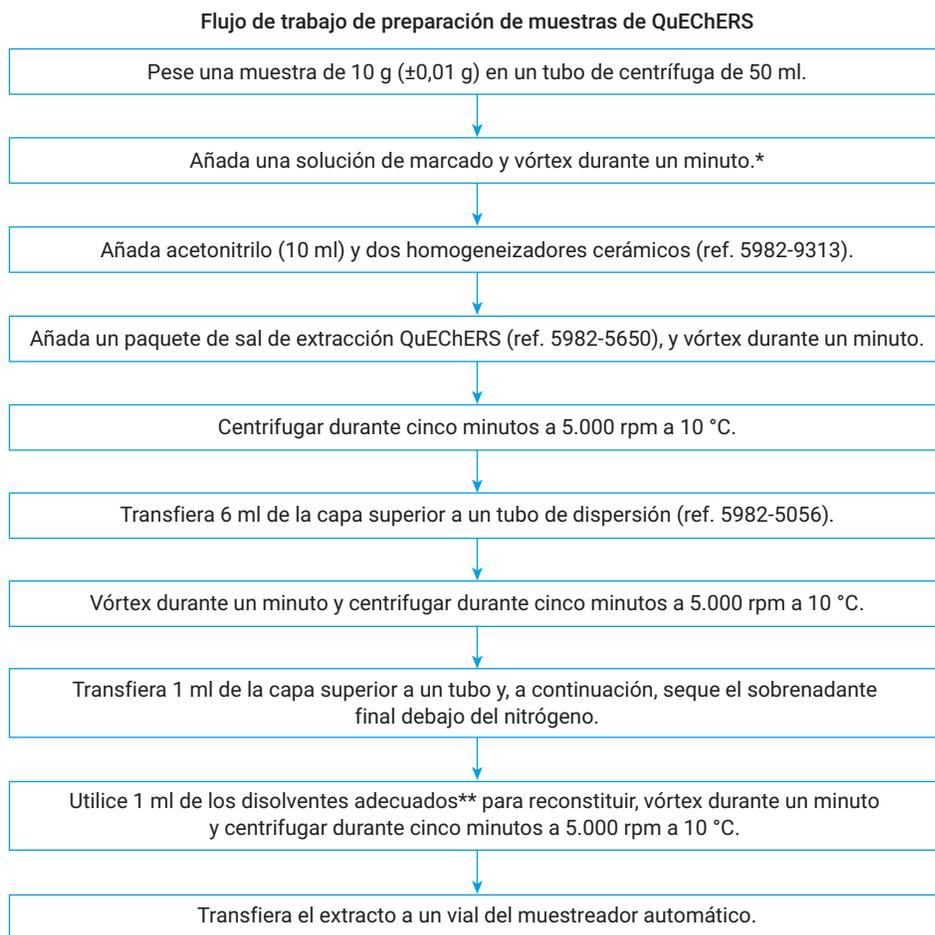
Tabla 3. Resultados de los datos del análisis de pesticidas organoclorados en una columna DB-5 de Agilent (continuación).

N.º	Nombre	Rango de linealidad (mg/kg)	R ²	RSD (%) (n = 8)			MDL (mg/kg)	Recuperación (%)	Grupo
				0,05 mg/kg	0,1 mg/kg	0,5 mg/kg			
26-1	Flucitrinato-1	0,05-0,5	0,991	1,3	0,4	1	0,0005	92	2
26-2	Flucitrinato-2								2
27	Dicloran	0,05-0,5	0,9998	1,2	1,7	1,7	0,00006	80,1	3
28	Hexaclorobenceno	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,8	0,5	0,00004	85,2	3
29	Clortalonil	0,05-0,5	0,9996	1	0,3	0,4	0,00006	82,7	3
30	Triadimefón	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,1	0,6	0,00007	87,4	3
31	Procimidona	0,05-0,5	0,9995	0,6	0,5	0,6	0,0001	99,5	3
32	Butaclo	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,5	0,5	0,0003	89,3	3
33	Dieldrina	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,7	0,6	0,00004	85,7	3
34	Endrina	0,05-0,5	0,9996	0,8	0,7	0,5	0,00004	84,6	3
35	Clorobencilato	0,05-0,5	0,9983	2,3	1,6	0,3	0,0003	89,5	3
36	o,p'- DDT	0,05-0,5	0,9998	1,1	0,8	0,5	0,00007	94,1	3
37-1	Tetrametrina-1	0,05-0,5	0,997	2,2	1,1	2,4	0,0003	85,7	3
37-2	Tetrametrina-2								3
38	Fenpropatrina	0,05-0,5	0,9999	0,9	1,1	0,6	0,0002	90,72	3
39-1	Cipermetrina-1	0,05-0,5	0,997	1,9	0,8	1,1	0,0003	81,7	3
39-2	Cipermetrina-2								3
39-3	Cipermetrina-3								3
39-4	Cipermetrina-4								3
40-1	Fenvalerato-1	0,05-0,5	0,998	1,2	0,6	0,6	0,0003	93,9	3
40-2	Fenvalerato-2								3
41	Deltametrina	0,05-0,5	0,9994	1,4	0,6	0,6	0,0002	86,6	3

Preparación de muestras

Se compró una manzana para usarla como muestra en una tienda de comestibles local. Se pesaron diez gramos de la muestra de manzana homogeneizada en un tubo de centrifuga de 50 ml y se añadieron dos homogeneizadores cerámicos a la muestra. Las muestras de CC se marcaron con las cantidades adecuadas de solución de aparición de picos fantasmas para producir muestras de CC con una concentración cuantitativa de aproximadamente 0,1 mg/kg. Se añadieron diez mililitros de acetonitrilo al tubo. Se añadió un paquete de sal de extracción QuEChERS de Agilent (referencia 5982-5650) con 4 g de $MgSO_4$, 1 g de cloruro sódico, 1 g de citrato de sodio y 0,5 g de citrato disódico sesquihidrato a cada tubo de centrifuga para la extracción. Se utilizó un tubo de 15 ml de extracción en fase sólida de dispersión para frutas y verduras en general QuEChERS de Agilent (referencia 5982-5056) para la limpieza. Para las frutas y verduras con pigmentos y grasas elevados, se requieren otros tipos de paquetes QuEChERS para la extracción y la limpieza. Los detalles del procedimiento de preparación de muestras se muestran en la figura 2.

Se prepararon blancos de matriz de la misma forma que las muestras, con la excepción de que no se añadió la solución de marcado.



* Esto es para la prueba de recuperación. Para los blancos de matriz, omita este paso.

** Uso de acetona para los pesticidas organofosforados, mientras se usa hexano para los pesticidas organoclorados.

Figura 2. Diagrama de flujo del procedimiento de extracción QuEChERS para muestras de manzana.

Resultados y comentarios

Análisis de pesticidas organofosforados

La matriz de la muestra tiene una gran influencia en los resultados del análisis de pesticidas. La figura 3 muestra una comparación de los cromatogramas de pesticidas en el blanco de matriz de la manzana y la acetona. El color azul representa un estándar preparado en acetona, mientras que el color rojo representa un estándar preparado en el blanco de matriz. Muestra que, para algunos compuestos, el uso de un blanco de matriz para diluir la solución de trabajo puede mejorar la sensibilidad, especialmente para algunos compuestos que resultan difíciles de analizar, como el acefato y el metamidofos. Los pesticidas organofosforados, en especial los pesticidas polares como el acefato y el metamidofos, tienden a tener picos anchos o colas de pico. También se mejoraron las formas de pico en el blanco de matriz.

El análisis principal y confirmatorio simultáneo a partir de una sola inyección se realizó mediante un sistema GC de FPD doble. Se utilizó un divisor bidireccional de tecnología de flujo capilar Agilent en este sistema. Los 54 pesticidas organofosforados se dividieron en cuatro grupos para la determinación fácil y precisa del tiempo de retención. Las figuras de la 4 a la 7 ilustran los análisis de las mezclas de pesticidas organofosforados de los grupos 1, 2, 3 y 4 en las columnas HP-50+ y HP-1.

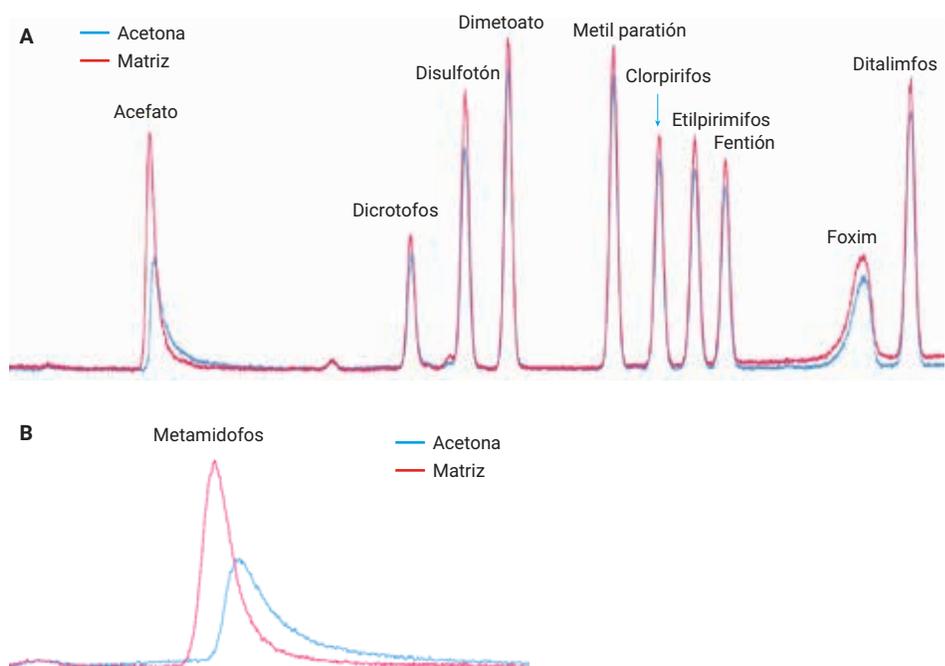


Figura 3. Comparación de cromatogramas en la matriz de manzana y acetona (aproximadamente 0,1 mg/kg) mediante una columna GC capilar HP-50+ de Agilent de 30 m x 0,53 mm y 1 μ m.

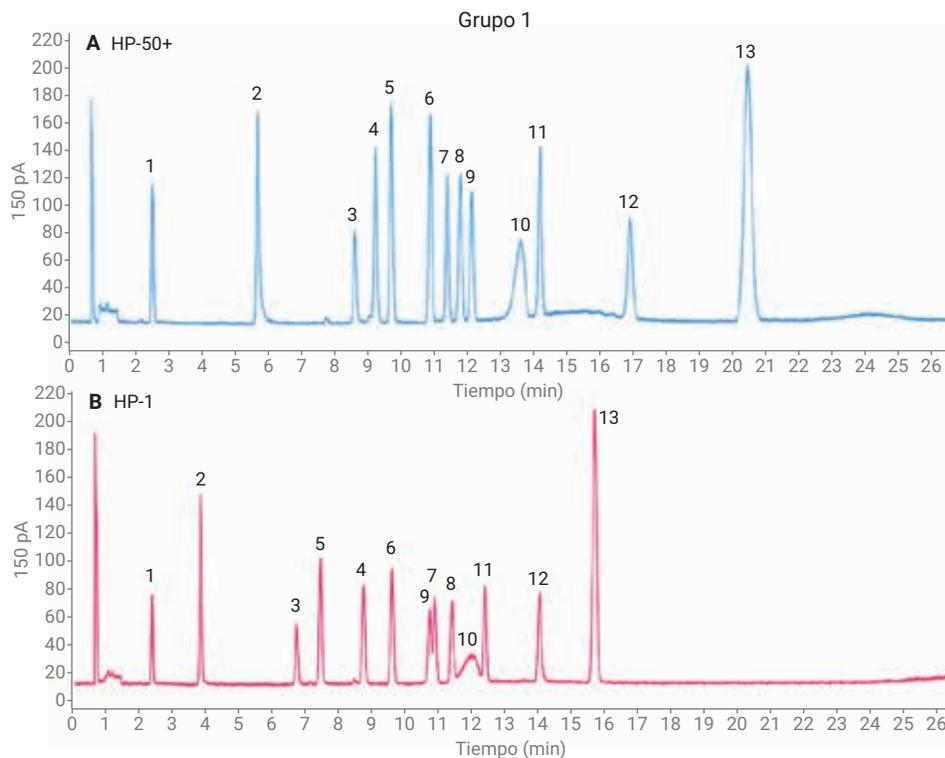


Figura 4. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organofosforados de grupo 1 (aproximadamente 0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares HP-50+ y HP-1 de Agilent.

Los estándares de calibración específicos para la matriz y las muestras de CC marcadas se prepararon marcando las soluciones de estándares en el blanco de matriz. Para los 44 compuestos analizados, el rango de linealidad se encontraba entre 0,05 y 0,5 mg/kg. Para los demás compuestos, como el foxim, el fosmet, el triclofón, el pirazofos, entre otros, que tienen un factor de respuesta bajo, el rango de linealidad era de 0,2 a 2 mg/kg. La tabla 2 muestra los detalles. La linealidad en el rango estudiado proporcionó valores de R^2 de 0,992 para todos los pesticidas organofosforados. La mayoría de valores de R^2 eran superiores a 0,999. La tabla 2 enumera el coeficiente de correlación de cada uno de los pesticidas en una columna HP-50+.

Se obtuvieron evaluaciones de reproducibilidad en tres niveles (bajo, medio y alto) para todos los compuestos de la matriz de manzana. Para la mayoría de compuestos, el nivel bajo era de 0,05 mg/kg, el nivel medio era de 0,1 mg/kg y el nivel alto era de 0,5 mg/kg. Para los compuestos de valor de respuesta bajo, los niveles bajo, medio y alto eran de 0,2, 0,4 y 2 mg/kg, excepto el naled y el fosfamidón. La tabla 2 muestra que los RSD fueron inferiores al 5 % para todos los compuestos, los cuales mostraron un rendimiento ajustado, preciso y estable de este sistema.

Se utilizó la relación señal-ruido (S/N) para el cálculo del nivel mínimo detectable (MDL). Se utilizó una concentración del nivel de calibración mínimo para analizar el MDL, y los valores de todos los compuestos enumerados en la tabla 2.

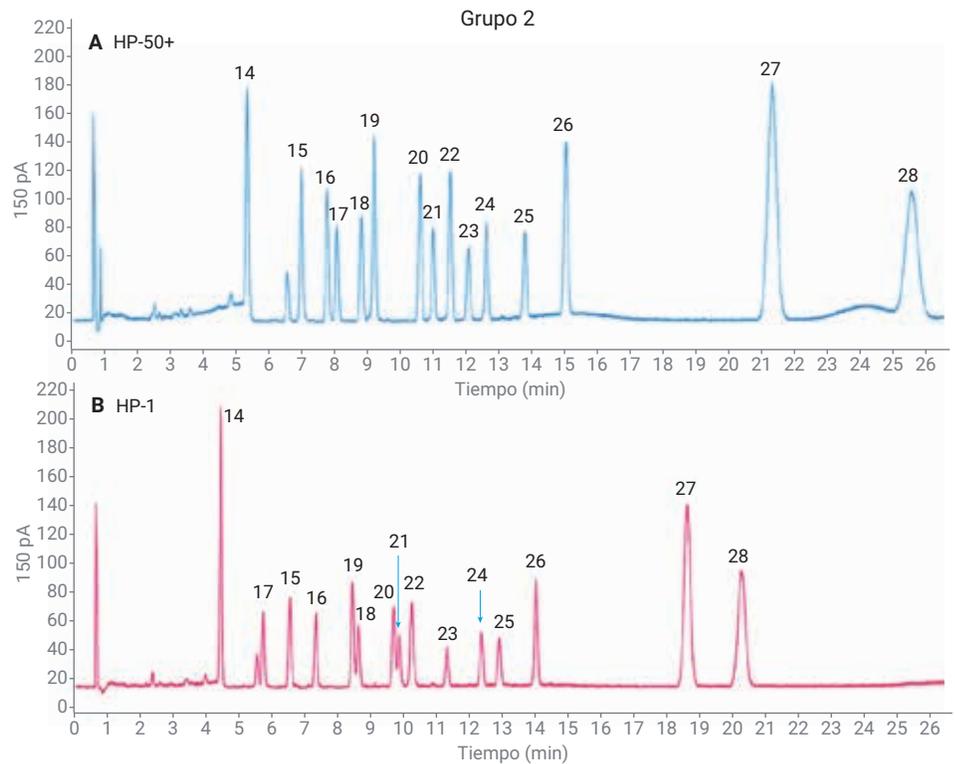


Figura 5. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organofosforados de grupo 2 (aproximadamente 0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares HP-50+ y HP-1.

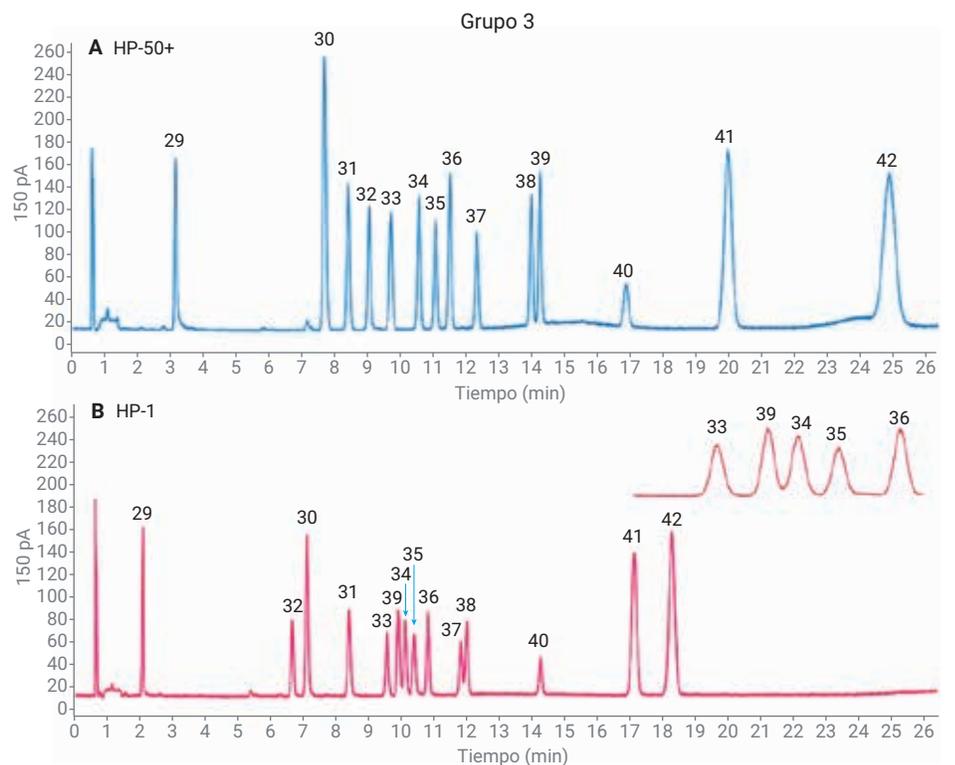


Figura 6. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organofosforados de grupo 3 (aproximadamente 0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares HP-50+ y HP-1.

Tal como se describe en el apartado Preparación de muestras, las muestras de CC se marcaron con cantidades adecuadas de solución de aparición de picos fantasmas para producir muestras de CC con una concentración cuantitativa de 0,1 mg/kg (para los compuestos de valor de respuesta bajo como el foxim, adquirido al nivel de 0,4 mg/kg). Se determinaron las recuperaciones en una columna HP-50+ y los resultados de todos los pesticidas organofosforados se encontraron entre el 70,4 y el 118,2 %. La tabla 2 enumera las recuperaciones del pesticida individual. La mayoría de los compuestos, incluso los compuestos polares como el acefato y el metamidofos, muestran buenos datos de recuperación debido al excelente proceso de extracción y limpieza de QuEChERS, tal como se muestra en la figura 8.

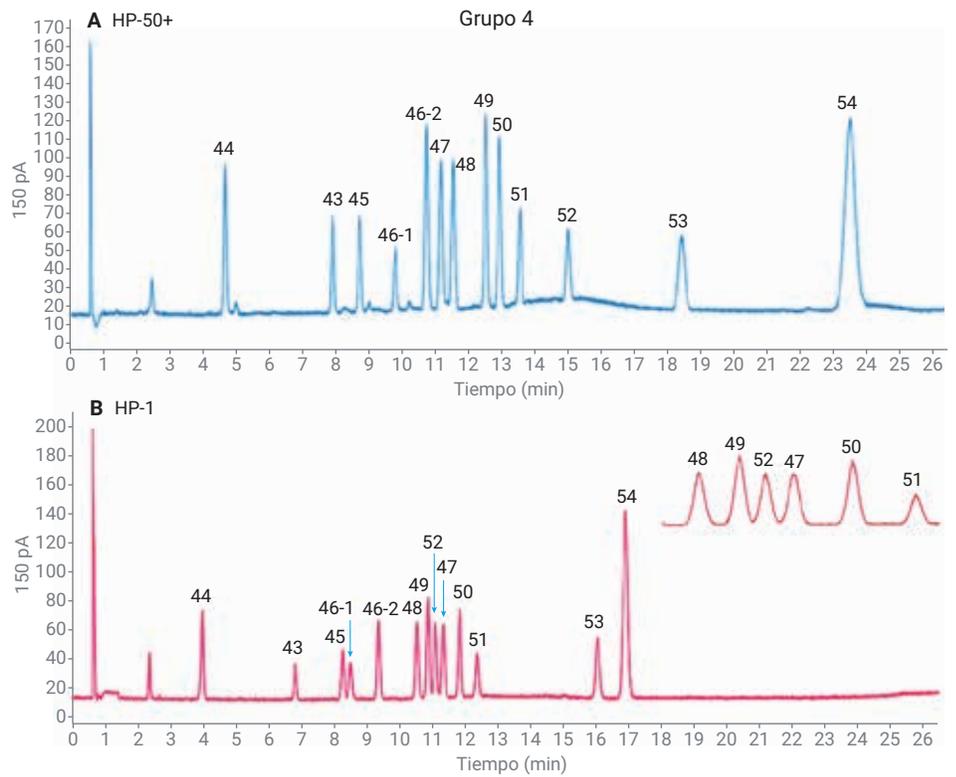


Figura 7. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organofosforados de grupo 4 (aproximadamente 0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares HP-50+ y HP-1 de Agilent.

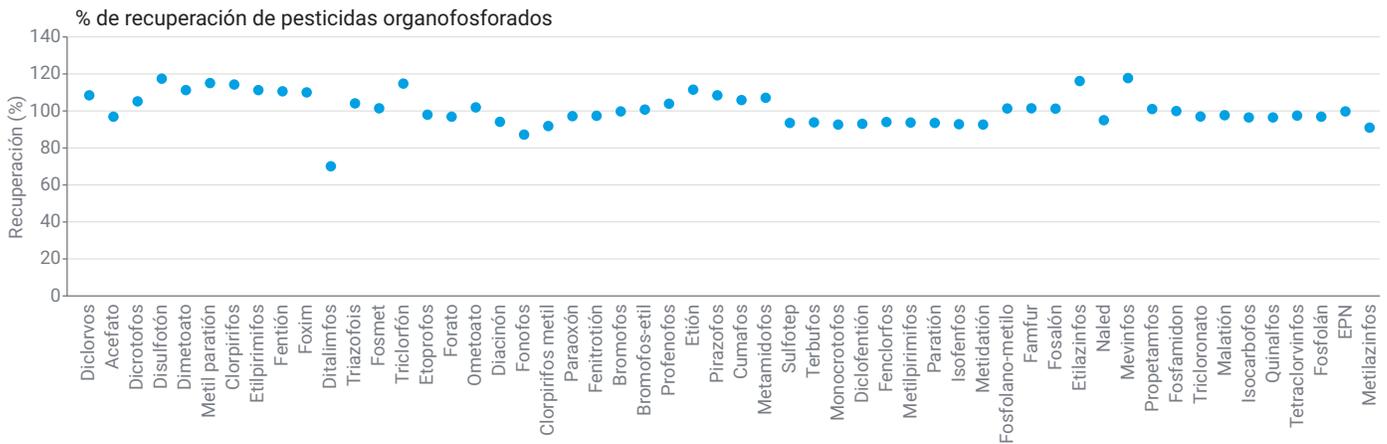


Figura 8. Datos de recuperación de pesticidas organofosforados.

Análisis de pesticidas organoclorados

De modo similar al análisis de pesticidas organofosforados, para el análisis de pesticidas organoclorados, el análisis principal y el análisis de confirmación simultáneos a partir de una sola inyección se realizaron mediante un sistema GC de ECD doble. Se utilizó un divisor bidireccional de tecnología de flujo capilar en este sistema.

Los 41 pesticidas organoclorados se dividieron en tres grupos. Las figuras de la 9 a la 11 muestran el análisis de las mezclas de pesticidas organoclorados de los grupos 1, 2 y 3 en las columnas DB-5 y DB-17.

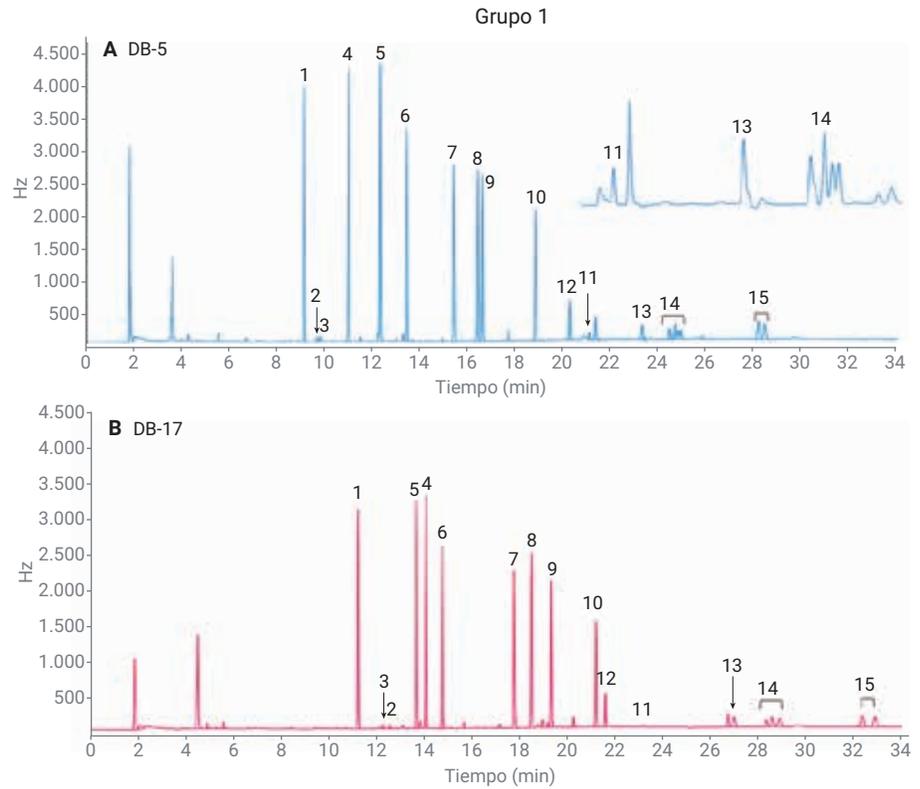


Figura 9. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organoclorados de grupo 1 (0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares DB-5 y DB-17.

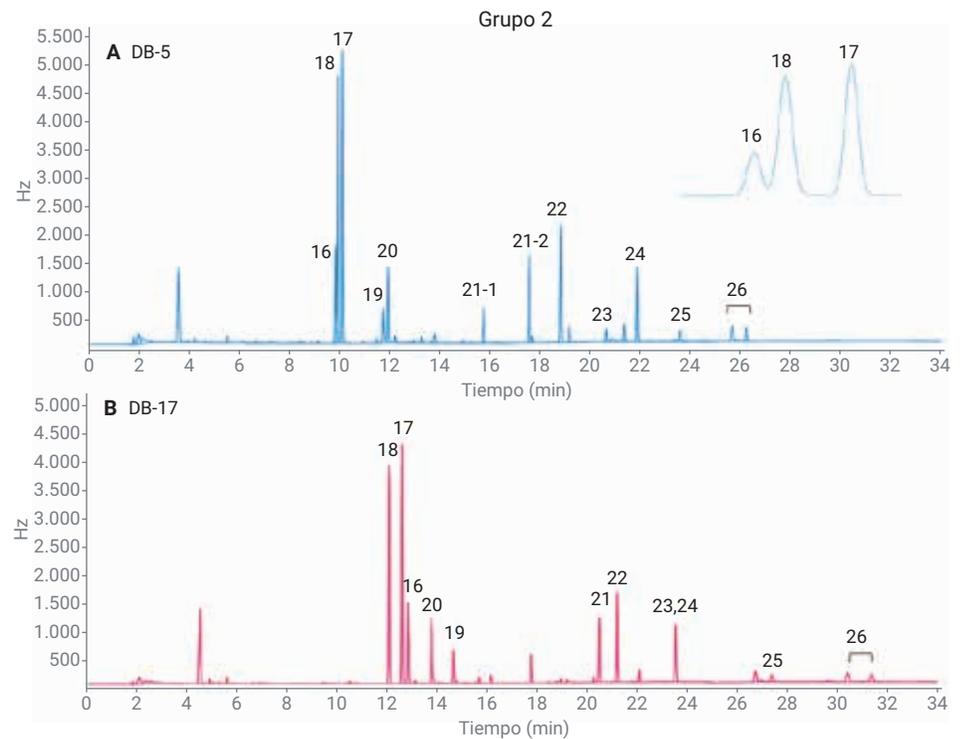


Figura 10. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organoclorados de grupo 2 (0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares DB-5 y DB-17.

Para el análisis de pesticidas organoclorados, algunos compuestos como el ciflutrín y la cipermetrina tienen isómeros. Los tiempos de retención de estos isómeros fueron cercanos, y resultó difícil alcanzar la separación en línea de base, tal como se muestra en la figura 12. Para estos compuestos, la definición de los parámetros de integración fue especialmente importante. Puesto que los estándares adquiridos del proveedor eran también mezclas de isómeros, y no había otros compuestos eluidos entre los isómeros, estos isómeros se integraron como un pico para el análisis cuantitativo. La figura 13 muestra que en el software OpenLab CDS 2.3, la función de Suma de área puede ayudar a integrar los isómeros.

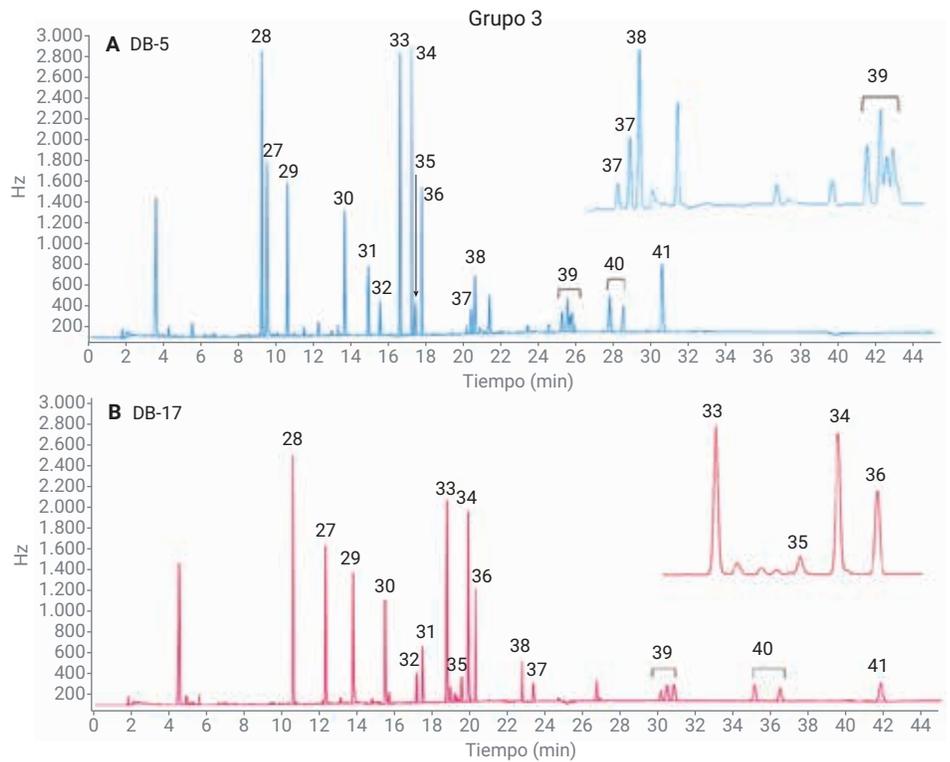


Figura 11. Cromatograma de la solución de estándares de pesticidas organoclorados de grupo 3 (0,1 mg/kg) en un sistema de columna doble mediante las columnas GC capilares DB-5 y DB-17 de Agilent.

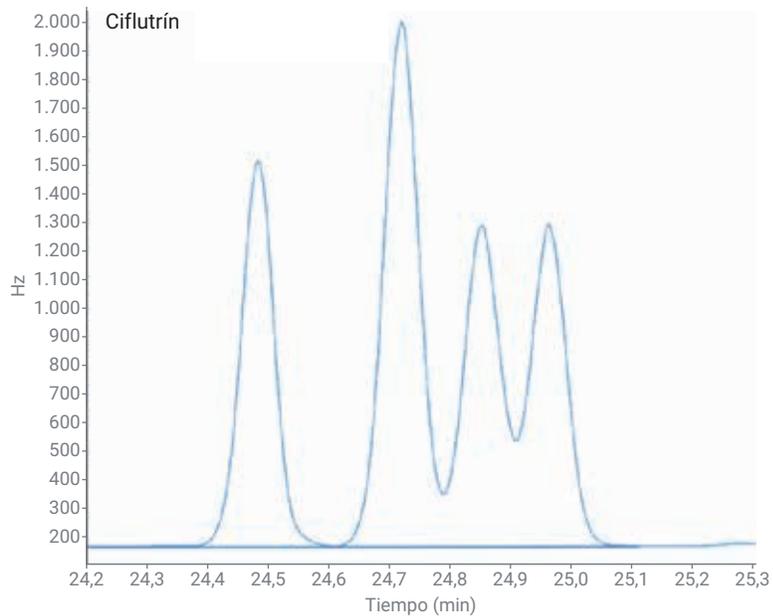


Figura 12. Cromatograma de isómeros de ciflutrín mediante la función de Suma de área para la integración.

Los estándares de calibración específicos para la matriz y las muestras de CC marcadas se prepararon marcando las soluciones de estándares en el blanco de matriz. La concentración de aparición de picos fantasmas de los patrones de calibración estaba entre 0,05 y 0,5 mg/kg en la matriz de manzana. Los datos se procesaron con el software OpenLab CDS 2.3. La tabla 3 muestra los resultados en una columna DB-5, los valores de $R^2 > 0,991$ para todos los pesticidas organoclorados. Los valores RSD del área para ocho réplicas en los tres niveles estuvieron por debajo del 4 % con el RSD típico por debajo del 2 %. En comparación con el método NY/T 761, el procedimiento de extracción y limpieza optimizado se validó analizando muestras marcadas al nivel de 0,1 mg/kg. Se alcanzaron recuperaciones aceptables para la mayoría de los analitos. Las recuperaciones se encontraron entre el 77,3 y el 118,6 %. En la tabla 3 también se muestran los resultados del MDL para los 41 compuestos. Se utilizó la relación señal-ruido (S/N) para el cálculo del MDL. Los resultados fueron mejores que para los resultados de referencia del método NY/T 761.

Global parameters are used for all not specific signals

Use	Time (min)	Event	Value
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Slope sensitivity	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Peak width	0.02000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area reject	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Height reject	50.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Shoulders mode	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area% reject	0.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	24.300	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	25.100	Area sum	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	28.050	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	28.700	Area sum	Off

Figura 13. Tabla de integración de isómeros de ciflutrín.

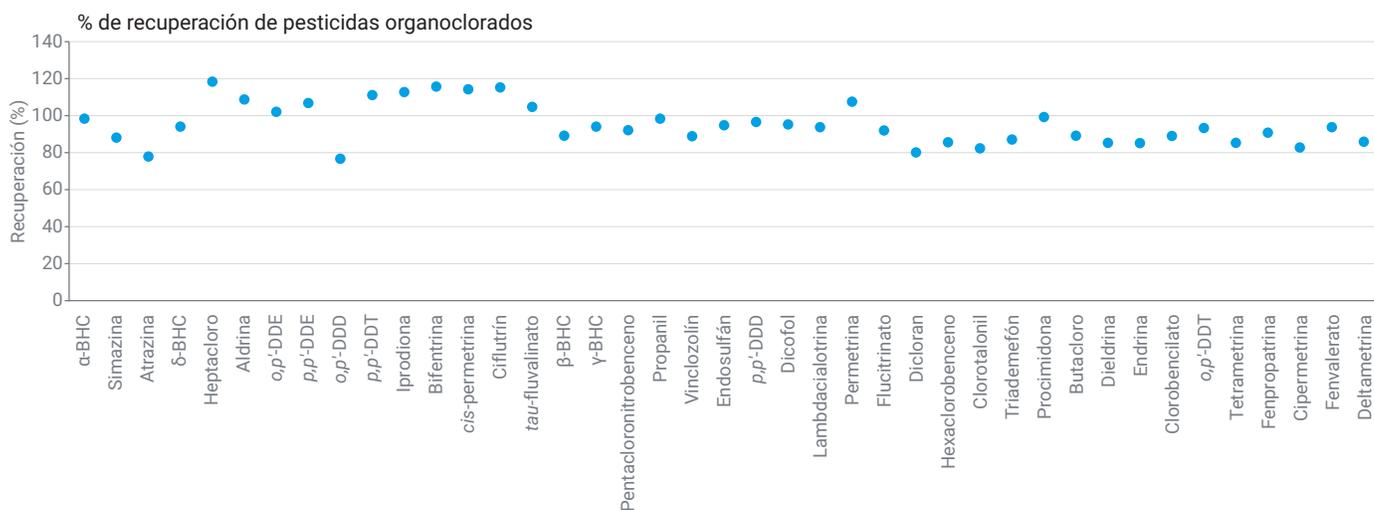


Figura 14. Datos de recuperación de pesticidas organoclorados.

Conclusión

Se utilizó un GC 8890 de Agilent configurado con cuatro detectores (dos FPD y dos EDC) para examinar los pesticidas organofosforados y organoclorados en las frutas y verduras. La división de las muestras en dos columnas distintas y, a continuación, en dos detectores facilitó la selectividad, la identificación y la confirmación de los pesticidas organofosforados y los pesticidas organoclorados a partir de una inyección de cada extracto, lo que aumentó la productividad del laboratorio.

Esta nota de aplicación mostró una sensibilidad, reproducibilidad de área, forma de pico y resolución excelentes tanto para los pesticidas organofosforados como para los pesticidas organoclorados. Así se demostró que este sistema de cuatro detectores es una plataforma ideal para el método NY/T 761-2008.

Referencias

1. China National Standard NY/T 761-2008, Determination of Organophosphorus, Organochlorine, Pyrethroid and Carbamate Residues in Vegetables and Fruits.
2. China National Standard GB/T 19648-2006, Determination of 500 Pesticides and Metabolites Residues in Vegetables and Fruits, Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method.
3. China National Food Safety Standard 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

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 26 de agosto de 2019
5994-1215ES