

Analyse des pesticides organophosphorés et organochlorés dans les fruits et les légumes à l'aide du GC Agilent 8890 à quatre détecteurs

Auteur

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.
Shanghai 200131 R.P. de Chine

Résumé

Cette note d'application décrit une méthode analytique fiable et efficace pour la détermination des résidus de pesticides organophosphorés et organochlorés dans les fruits et les légumes, conformément à la norme chinoise NY/T 761-2008.¹ Un dispositif à technologie de flux capillaire (CFT) à deux voies, sans purge, a été utilisé pour séparer l'échantillon à 1:1 sur deux colonnes, puis vers deux détecteurs. Par comparaison à la procédure de prétraitement classique décrite dans NY/T 761-2008, une méthode QuEChERS (acronyme de Quick [rapide], Easy [facile], Cheap [bon marché], Effective [efficace], Rugged [robuste] et Safe [sûre]) simplifiée a été utilisée dans cette application et a permis une purification suffisante de la matrice des échantillons tout en préservant la détection de faibles concentrations de composés. La reproductibilité des aires, la linéarité et la récupération ont été évaluées pour les pesticides organophosphorés et organochlorés à l'aide d'un système de GC Agilent 8890 à quatre détecteurs.

Introduction

L'utilisation de pesticides a joué un rôle essentiel dans la prévention et le contrôle des nuisibles et l'amélioration subséquente des rendements agricoles. Deux catégories courantes de pesticides utilisés dans les traitements agricoles possèdent des structures chimiques organophosphorées et organochlorées.

Afin de déterminer les résidus de pesticides organophosphorés et organochlorés dans les fruits et les légumes, les méthodes de chromatographie en phase gazeuse (GC), de chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MSD) et de chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse en tandem (GC/QQQ) sont très répandues. Pour cette raison, la Chine a publié une série de normes encadrant la détermination de ces pesticides, notamment la norme NY/T 761-2008 qui expose une méthode de GC avec un détecteur à capture d'électrons (ECD) et un détecteur à photométrie de flamme (FPD). La norme GB/T 19648-2006² décrit une méthode de GC/MSD pour 500 pesticides, et la GB 23200.113-2018³ est une méthode de GC/QQQ touchant 208 pesticides. Les méthodes de spectrométrie de masse présentent des avantages indéniables

dans l'analyse qualitative, et peuvent déterminer simultanément des dizaines, voire même des centaines de résidus de pesticides de manière très efficace. C'est ce qui explique le prix relativement élevé de l'instrument. Bien que les capacités qualitatives de la chromatographie en phase gazeuse soient inférieures à celles de la spectrométrie de masse, elle reste très prisée par de nombreux laboratoires en raison de ses détecteurs sélectifs et de son faible coût de détection. L'ECD offre une excellente sélectivité pour le chlore, et constitue un bon choix pour l'analyse des pesticides organochlorés. Le FPD possède une haute sélectivité pour le soufre et le phosphore et est bien adapté à l'analyse des pesticides organophosphorés. Dans la méthode NY/T 761, une colonne principale et une colonne de confirmation sont utilisées en tandem pour obtenir une analyse qualitative précise et éviter les résultats faux positifs. Cette approche à double colonne donne aussi des résultats quantitatifs pour les pesticides organophosphorés et organochlorés lorsqu'elle est associée à deux FPD et deux ECD. Théoriquement, les laboratoires ont besoin de deux systèmes de GC pour respecter strictement la méthode de la norme NY/T 761. Néanmoins, le GC 8890 peut avoir deux FPD et deux ECD installés sur un seul instrument et offrir ainsi une

plus grande flexibilité comparé aux autres GC de laboratoire. Les laboratoires n'ont pas besoin de changer le matériel lors de l'analyse des pesticides organophosphorés et organochlorés; il leur suffit simplement de réinstaller différentes colonnes sur différents détecteurs.

Le prétraitement des échantillons est important dans l'analyse de résidus de pesticides multiples et affecte directement l'efficacité et la sensibilité des résultats. La méthode NY/T 761 fait appel à des procédures classiques d'extraction et de purification laborieuses pour le prétraitement des échantillons. La procédure de purification des pesticides organochlorés diffère de celle des organophosphorés. Autrement dit, deux prétraitements différents sont nécessaires pour un même échantillon si l'on doit tester des pesticides organophosphorés et organochlorés. La méthode populaire de prétraitement des échantillons QuEChERS s'avère être le procédé optimal pour les cadences d'analyse d'échantillons élevées. Et surtout, le même processus de prétraitement des échantillons peut être utilisé avec les pesticides organophosphorés et organochlorés, ce qui améliore considérablement l'efficacité de l'analyse.

Données expérimentales

Instruments

Cette série d'expérimentations s'est faite sur un GC 8890 avec injecteur SSL équipé de deux ECD et deux FPD. Un dispositif de technologie de flux capillaire (CFT) à deux voies, sans purge, a été utilisé pour séparer l'échantillon à 1:1 sur deux colonnes pour une détection par deux détecteurs. Dans le cas de l'analyse des pesticides organophosphorés, les colonnes principale et de confirmation étaient des colonnes Agilent HP-50+ et Agilent HP-1. Une double colonne et un double système ECD avec une colonne d'analyse principale Agilent DB-5 et une colonne de confirmation Agilent DB-17 ont servi à séparer les pesticides organochlorés. L'analyse des pesticides organophosphorés et celle des pesticides organochlorés ne peuvent avoir lieu simultanément en raison de leurs différents programmes de température. Par rapport au GC Agilent 7890, dont la limite est de trois détecteurs, le GC 8890 est plus flexible et permet l'installation simultanée de quatre détecteurs. Cela évite aux laboratoires d'avoir à changer le matériel. Il leur suffit de réinstaller les bonnes colonnes avec les bons détecteurs. Le schéma de la configuration de l'instrument est illustré à la Figure 1. Les conditions chromatographiques utilisées pour ces analyses sont mentionnées au Tableau 1.

Réactifs et composés chimiques

Tous les réactifs et solvants étaient de qualité HPLC. L'acétonitrile (ACN) et l'hexane ont été achetés chez J&K Scientific LTD. L'achat d'acétone s'est fait chez ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. Tous les étalons organophosphorés et organochlorés individuels proviennent de J&K Scientific LTD et ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.

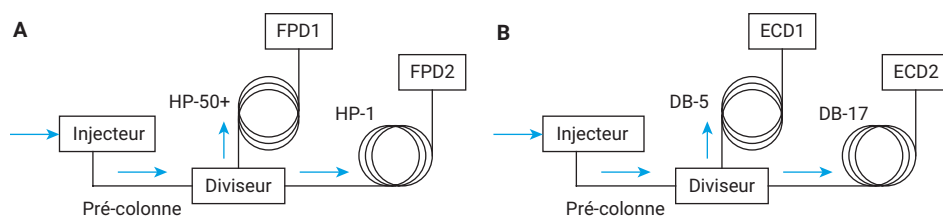


Figure 1. Technologie de flux capillaire (CFT) avec diviseur à deux voies Agilent sans gaz d'appoint (réf. G3181B) et schéma de la configuration de l'instrument de confirmation simultanée à partir d'une injection simple dans la colonne principale et la colonne de confirmation. (A) FPD pour la détection du phosphore, (B) ECD pour la détection du chlore.

Tableau 1. Conditions chromatographiques.

Méthode organophosphorée	
GC	GC Agilent 8890 équipé de deux FPD
Injecteur	Split/splitless Température : 220 °C Mode Splitless, débit de purge 60 mL/min à 0,75 min.
Insert	Simple rétreint splitless Ultra Inert d'Agilent avec laine de verre (réf. 5190-2293)
Injection	2 µL
Pré-colonne	Tube en silice fondue désactivée 0,5 m × 0,53 mm diamètre interne (réf. 160-2535-5)
Colonne	Colonne 1 : Agilent HP-50+ 30 m × 0,53 mm, 1 µm (réf. 19095L-023) Colonne 2 : Agilent HP-1 30 m × 0,53 mm, 1,5 µm (réf. 19095Z-323)
Gaz vecteur	Azote, 10 mL/min, débit constant (le débit de colonne est le même pour les colonnes 1 et 2)
Four	150 °C (2 minutes), 8 °C/min jusqu'à 250 °C (12 minutes)
FPD Plus 1 et 2	Température : 250 °C Bloc d'émission : 150 °C Hydrogène : 60 mL/min Air : 60 mL/min Gaz d'appoint (N ₂) : 60 mL/min
Méthode organochlorée	
GC	GC Agilent 8890 équipé de deux ECD
Injecteur	Split/splitless Température : 200 °C mode Split, rapport de division : 10:1
Insert	Ultra Inert d'Agilent, split, à faible perte de charge, garni de laine de verre (réf. 5190-2295)
Injection	2 µL
Pré-colonne	Tube en silice fondue désactivée 0,5 m × 0,53 mm diamètre interne (réf. 160-2535-5)
Colonne	Colonne 1 : Agilent DB-5 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (réf. 122-5032) Colonne 2 : Agilent DB-17 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (réf. 122-1732)
Gaz vecteur	Azote, 1 mL/min, débit constant (le débit de colonne est le même pour les colonnes 1 et 2)
Four	150 °C (2 minutes), 6 °C/min jusqu'à 270 °C (12 minutes, attendre 23 minutes pour l'analyse de la deltaméthrine)
ECD 1 et 2	Température : 320 °C Gaz d'appoint (N ₂) : 25 mL/min

Solutions et étalons

Le Tableau 2 présente 54 pesticides organophosphorés répartis en quatre groupes. En fonction des valeurs de réponse de chacun des pesticides sur l'instrument, un certain volume d'une seule solution étalon de pesticide du même groupe a été ajouté avec précision et dilué avec l'acétone. La même méthode a servi à préparer quatre groupes de solutions mères de mélange de pesticides organophosphorés. Les mélanges étalons ont été dilués dans un blanc de matrice (voir Préparation d'échantillons).

Tableau 2. Résultats des données de l'analyse de pesticides organophosphorés sur une colonne Agilent HP-50+.

N°	Nom	Plage linéaire (mg/kg)	R ²	RSD en % (n = 8)			MDL (mg/kg)	Taux de récupération en %	Groupe
				Bas	Moyen	Élevé			
1	Dichlorvos	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,5	1,5	0,004	108,9	1
2	Acéphate	0,05-0,5	0,9989	4,6	3,1	1,6	0,007	97,7	1
3	Dicrotophos	0,05-0,5	0,997	4,3	2,3	1,6	0,007	105,3	1
4	Disulfoton	0,05-0,5	0,9984	3,1	2,7	2,1	0,006	118,2	1
5	Diméthoate	0,05-0,5	0,9981	0,6	1,6	1,3	0,002	111,4	1
6	Parathion-méthyl	0,05-0,5	0,9984	1,6	2,1	1,6	0,003	116	1
7	Chlorpyrifos	0,05-0,5	0,9982	2,7	1,7	1,3	0,003	115,1	1
8	Pyrimiphos-éthyl	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Fenthion	0,05-0,5	0,999	3	2,4	1,6	0,005	111	1
10	Phoxim	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	Triazophos	0,05-0,5	0,9992	3,6	2	2,4	0,007	104,5	1
13	Phosmet	0,2-2,0	0,9998	2,2	2,2	1,6	0,009	102	1
14	Trichlorfon	0,2-2,0	0,999	3	3,5	2,2	0,05	115,4	2
15	Éthioprophos	0,05-0,5	0,9987	1,2	1,5	1,9	0,004	98,5	2
16	Phorate	0,05-0,5	0,9988	2	1,2	1,9	0,004	97,4	2
17	Ométhoate	0,05-0,5	0,9982	4,5	3,7	1,8	0,008	102,5	2
18	Diazinon	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	Chlorpyrifos-méthyl	0,05-0,5	0,9986	2,4	1,2	1,7	0,004	92,1	2
21	Paraoxon	0,05-0,5	0,9991	3,5	2	1,1	0,007	97,2	2
22	Fénitrothion	0,05-0,5	0,9992	2,9	2,8	1,4	0,005	97,4	2
23	Bromophos	0,05-0,5	0,9986	3,6	3,1	1,1	0,009	100,2	2
24	Bromophos-éthyl	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	Éthion	0,05-0,5	0,9995	1,6	1,7	0,8	0,004	111,6	2
27	Pyrazophos	0,2-2,0	0,9998	2,4	3,1	2,4	0,02	108,6	2
28	Coumaphos	0,2-2,0	0,9997	4,2	2,6	2,6	0,02	107,1	2
29	Méthamidophos	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	Monocrotophos	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Dichlofenthion	0,05-0,5	0,9999	3,4	1,7	1,4	0,003	93,2	3
34	Fenchlorphos	0,05-0,5	0,9999	2,2	1,4	1,5	0,003	94,7	3
35	Pyrimiphos-méthyl	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Parathion	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Isofenphos	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Méthidathion	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Phosfolan-méthyl	0,05-0,5	0,998	2,3	2,9	1,7	0,01	102	3
40	Famphur	0,05-0,5	0,9999	2,7	2,6	3,2	0,02	102	3
41	Phosalone	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Azinphos-éthyl	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	Mévinphos	0,05-0,5	0,9998	3,9	2,6	1,3	0,005	118,1	4

Le Tableau 3 présente 41 pesticides organochlorés répartis en trois groupes. Un volume d'une solution étalon de pesticide du même groupe a été ajouté avec précision et dilué avec de l'hexane. La même méthode a servi à préparer à trois groupes de solutions mères contenant un mélange de pesticides organochlorés. Les mélanges étalons ont été dilués dans un blanc de matrice (voir Préparation d'échantillons).

Tableau 2. Résultats des données de l'analyse de pesticides organophosphorés sur une colonne Agilent HP-50+ (suite).

N°	Nom	Plage linéaire (mg/kg)	R ²	RSD en % (n = 8)			MDL (mg/kg)	Taux de récupération en %	Groupe
				Bas	Moyen	Élevé			
45	Propéтамphos	0,05-0,5	0,9995	4	2,8	1,4	0,007	101,5	4
46-1	Phosphamidon-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Phosphamidon-2								4
47	Trichloronate	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Malathion	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,9	1	0,005	98,1	4
49	Isocarbophos	0,05-0,5	0,9999	2,6	1,8	1	0,004	96,9	4
50	Quinalphos	0,05-0,5	0,9999	2,8	1,6	1	0,004	97	4
51	Tétrachlorvinphos	0,05-0,5	0,9998	2,1	2,4	0,8	0,007	97,9	4
52	Phosfolan	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	Azinphos-méthyl	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

Tableau 3. Résultats des données de l'analyse de pesticides organochlorés sur une colonne Agilent DB-5.

N°	Nom	Linéarité Plage (mg/kg)	R ²	RSD en % (n = 8)			MDL (mg/kg)	Taux de récupération en %	Groupe
				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	Simazine	0,05-0,5	0,9931	0,8	1,3	1	0,002	88,1	1
3	Atrazine	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	Heptachlore	0,05-0,5	0,9996	0,8	1,1	0,8	0,00003	118,6	1
6	Aldrine	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	Iprodione	0,05-0,5	0,9974	1	1,3	1,7	0,0007	113,5	1
12	Bifenthrine	0,05-0,5	0,9998	1	1,7	0,8	0,0002	116	1
13	cis-Perméthrine	0,05-0,5	0,9999	1,6	2,2	0,8	0,0004	114	1
14-1	Cyfluthrine-1	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,8	1,1	0,0005	114,8	1
14-2	Cyfluthrine-2								1
14-3	Cyfluthrine-3								1
14-4	Cyfluthrine-4								1
15-1	tau-Fluvalinate-1	0,05-0,5	0,999	2,8	1,4	0,7	0,0005	105	1
15-2	tau-Fluvalinate-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	Pentachloronitrobenzène	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	Vinclozoline	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,3	0,8	0,00009	89,4	2
21-1	Endosulfan-1	0,05-0,5	0,9984	2,1	0,5	0,8	0,00008	94,8	2
21-2	Endosulfan-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	Lambda-cyhalothrine	0,05-0,5	0,9991	2,1	0,4	0,9	0,0001	94,1	2
25	Perméthrine	0,05-0,5	0,9987	2,3	1,3	2,2	0,0005	107,5	2

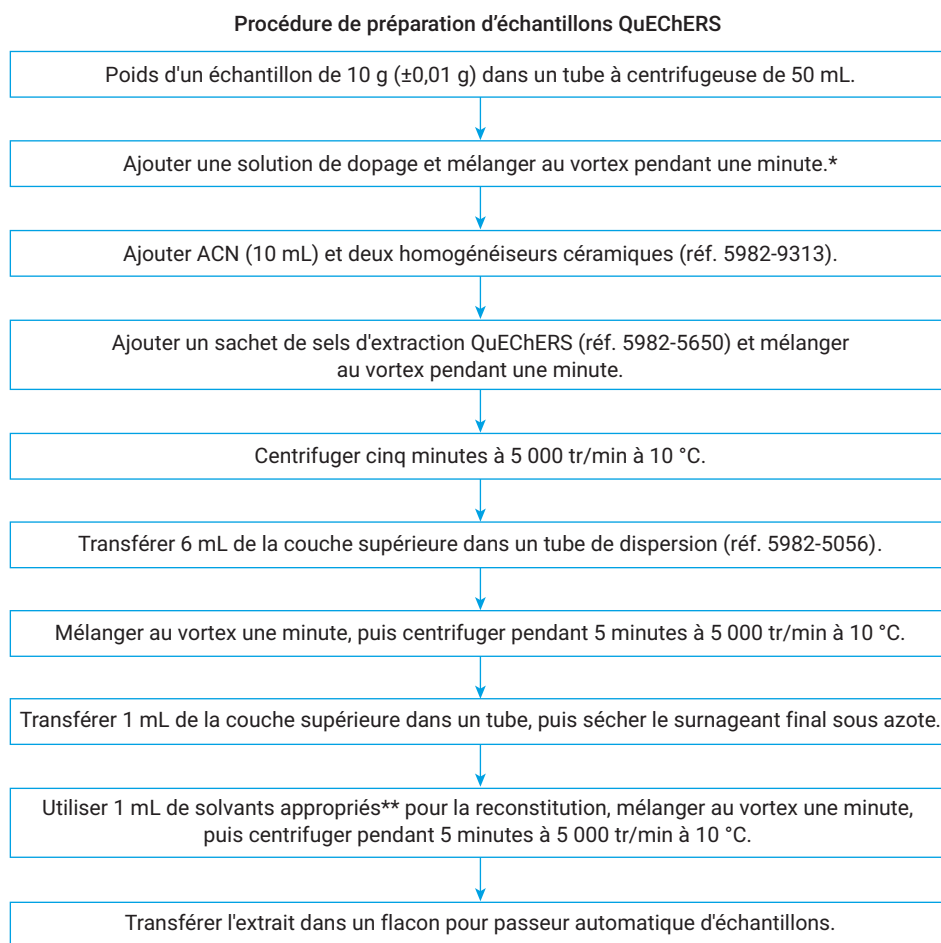
Tableau 3. Résultats des données de l'analyse de pesticides organochlorés sur une colonne Agilent DB-5 (suite).

N°	Nom	Linéarité Plage (mg/kg)	R ²	RSD en % (n = 8)			MDL (mg/kg)	Taux de récupération en %	Groupe
				0,05 mg/kg	0,1 mg/kg	0,5 mg/kg			
26-1	Flucythrinate-1	0,05-0,5	0,991	1,3	0,4	1	0,0005	92	2
26-2	Flucythrinate-2								2
27	Dicloran	0,05-0,5	0,9998	1,2	1,7	1,7	0,00006	80,1	3
28	Hexachlorobenzène	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,8	0,5	0,00004	85,2	3
29	Chlorothalonil	0,05-0,5	0,9996	1	0,3	0,4	0,00006	82,7	3
30	Triadiméfon	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,1	0,6	0,00007	87,4	3
31	Procymidone	0,05-0,5	0,9995	0,6	0,5	0,6	0,0001	99,5	3
32	Butachlore	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,5	0,5	0,0003	89,3	3
33	Dieldrine	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,7	0,6	0,00004	85,7	3
34	Endrine	0,05-0,5	0,9996	0,8	0,7	0,5	0,00004	84,6	3
35	Chlorobenzilate	0,05-0,5	0,9983	2,3	1,6	0,3	0,0003	89,5	3
36	<i>o,p'</i> - DDT	0,05-0,5	0,9998	1,1	0,8	0,5	0,00007	94,1	3
37-1	Tétraméthrine-1	0,05-0,5	0,997	2,2	1,1	2,4	0,0003	85,7	3
37-2	Tétraméthrine-2								3
38	Fenpropathrine	0,05-0,5	0,9999	0,9	1,1	0,6	0,0002	90,72	3
39-1	Cyperméthrine-1	0,05-0,5	0,997	1,9	0,8	1,1	0,0003	81,7	3
39-2	Cyperméthrine-2								3
39-3	Cyperméthrine-3								3
39-4	Cyperméthrine-4								3
40-1	Fenvalérate-1	0,05-0,5	0,998	1,2	0,6	0,6	0,0003	93,9	3
40-2	Fenvalérate-2								3
41	Deltaméthrine	0,05-0,5	0,9994	1,4	0,6	0,6	0,0002	86,6	3

Préparation des échantillons

Un échantillon de pomme a été acheté dans une épicerie locale. Dix grammes d'échantillon de pomme homogénéisé ont été pesés dans un tube à centrifugeuse de 50 mL, et deux homogénéiseurs céramiques ont été ajoutés à l'échantillon. Les échantillons de CQ ont été dopés avec les quantités adéquates de solution de dopage pour obtenir des échantillons de CQ ayant une concentration quantitative d'environ 0,1 mg/kg. Dix millilitres d'acétonitrile ont été ajoutés au tube. Un sachet de sels d'extraction QuEChERS Agilent (référence 5982-5650) contenant 4 g de $MgSO_4$, 1 g de chlorure de sodium, 1 g de citrate de Na, et 0,5 g citrate disodique sesquihydraté a été ajouté dans chaque tube à centrifugeuse pour l'extraction. Un tube de 15 mL de SPE dispersive QuEChERS Agilent pour fruits et légumes (référence 5982-5056) a été utilisé pour la purification. Pour les fruits et légumes à forte teneur en pigments et graisses, d'autres types de sachets QuEChERS sont nécessaires pour l'extraction et la purification. La procédure détaillée de préparation d'échantillons est illustrée sur la Figure 2.

Les blancs de matrice ont été préparés de la même façon que les échantillons, à cette différence qu'il n'y pas eu d'ajout de solution de dopage.



* Ceci concerne le test de récupération. Pour les blancs de matrice, sauter cette étape.

** En utilisant de l'acétone pour les pesticides organophosphorés, et tout en utilisant de l'hexane pour les pesticides organochlorés.

Figure 2. Ordinoigramme de la procédure d'extraction QuEChERS avec des échantillons de pomme.

Résultats et discussion

Analyse des pesticides organophosphorés

La matrice des échantillons a une grande influence sur les résultats de l'analyse des pesticides. La Figure 3 présente une comparaison des chromatogrammes des pesticides dans un blanc d'extrait de pomme et dans l'acétone. Le bleu représente un étalon préparé dans de l'acétone, et le rouge un étalon préparé dans un blanc d'extrait de pomme.

On peut voir que l'utilisation d'un blanc de matrice pour diluer la solution de travail peut améliorer la sensibilité de certains composés, en particulier ceux difficiles à analyser comme l'acéphate et le méthamidophos. Les pesticides organophosphorés, notamment les pesticides polaires tels que l'acéphate et le méthamidophos, ont tendance à avoir des pics larges ou des traînées de pics. Les formes des pics ont été aussi améliorées dans le blanc de matrice.

Les analyses principales et de confirmation simultanées à partir d'une injection simple ont été réalisées en utilisant un double système de GC/FPD. Un diviseur à deux voies Agilent CFT, sans dispositif d'appoint, a été utilisé dans ce système. Les 54 pesticides organophosphorés ont été divisés en quatre groupes pour faciliter la détermination précise des temps de rétention. Les analyses des groupes 1, 2, 3, et 4 des mélanges de pesticides organophosphorés sur les colonnes HP-50+ et HP-1 sont illustrées aux Figures 4 à 7.

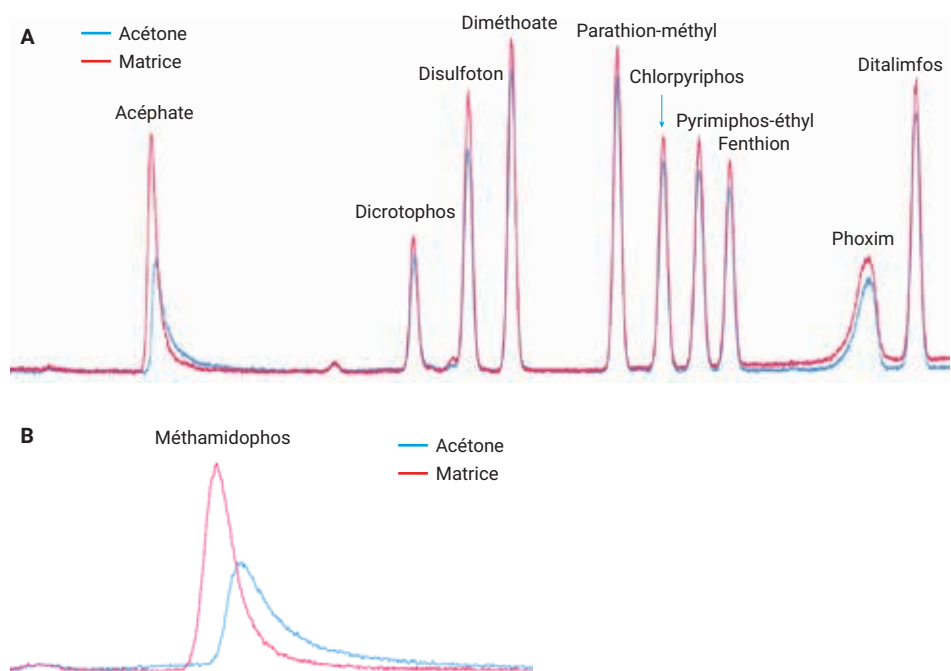


Figure 3. Comparaison des chromatogrammes dans un extrait de pomme et dans l'acétone (environ 0,1 mg/kg) en utilisant une colonne capillaire de GC de 1 μ m Agilent HP-50+ 30 m \times 0,53 mm.

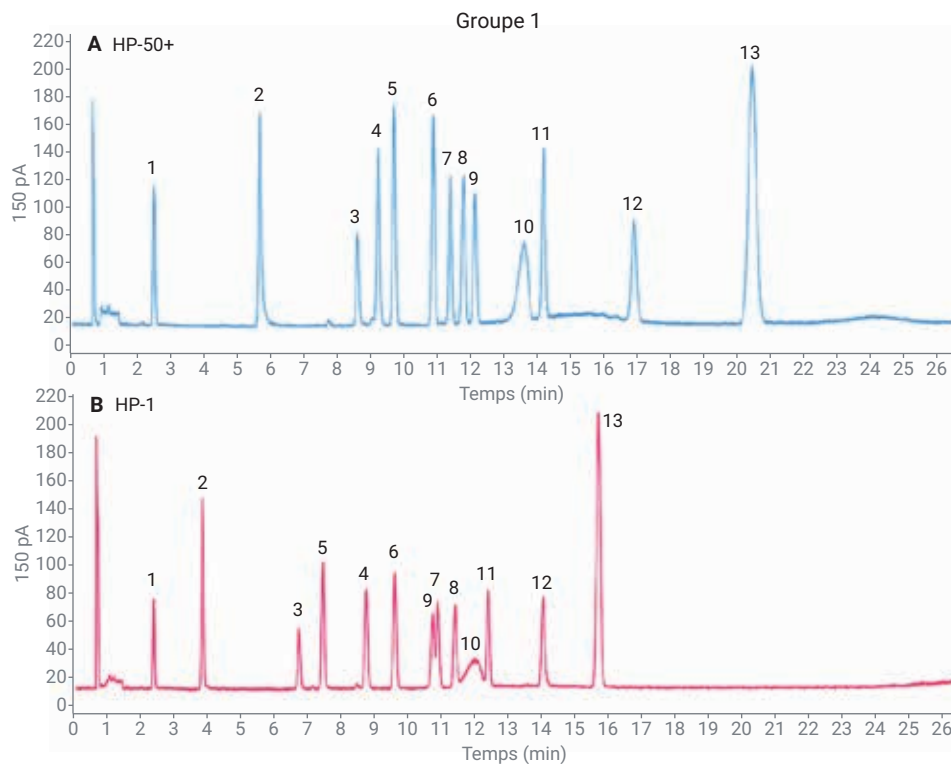


Figure 4. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organophosphorés du groupe 1 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires Agilent HP-50+ et HP-1.

Les étalons avec reconstruction de la matrice et les échantillons de CQ dopés ont été préparés en dopant les solutions étalons appropriées dans un blanc de matrice. Pour les 44 composés analysés, la plage linéaire se situait entre 0,05 et 0,5 mg/kg. Concernant les autres composés tels que le phoxime, le phosmet, le trichlorfon, le pyrazophos et autres, qui ont un faible facteur de réponse, la plage linéaire variait de 0,2 à 2 mg/kg. Les détails sont donnés au Tableau 2. La linéarité sur l'ensemble de la plage étudiée a donné des valeurs R^2 supérieures à 0,992 pour tous les pesticides organophosphorés. La plupart d'entre eux ont des valeurs R^2 supérieures à 0,999. Le coefficient de corrélation de chacun des pesticides sur une colonne HP-50+ est donné au Tableau 2.

Des évaluations de reproductibilité à trois niveaux : bas, moyen et élevé, ont été obtenues pour tous les composés de l'extrait de pomme. Pour la plupart des composés, le niveau bas était de 0,05 mg/kg, le niveau moyen de 0,1 mg/kg, et le niveau élevé de 0,5 mg/kg. Pour les composés avec une valeur de réponse faible, les niveaux bas, moyen et élevé étaient de 0,2, 0,4 et 2 mg/kg, à l'exception du naled et du phosphamidon. Le Tableau 2 montre que l'écart-type relatif des aires était inférieur à 5 % pour tous les composés, ce qui démontre l'exactitude, la précision et la stabilité des performances de ce système.

Le rapport signal sur bruit (S/B) a été utilisé pour le calcul de la limite de détection de la méthode (MDL). Une concentration du niveau d'étalonnage le plus bas a été utilisée pour tester la MDL. Les valeurs de tous les composés figurent au Tableau 2.

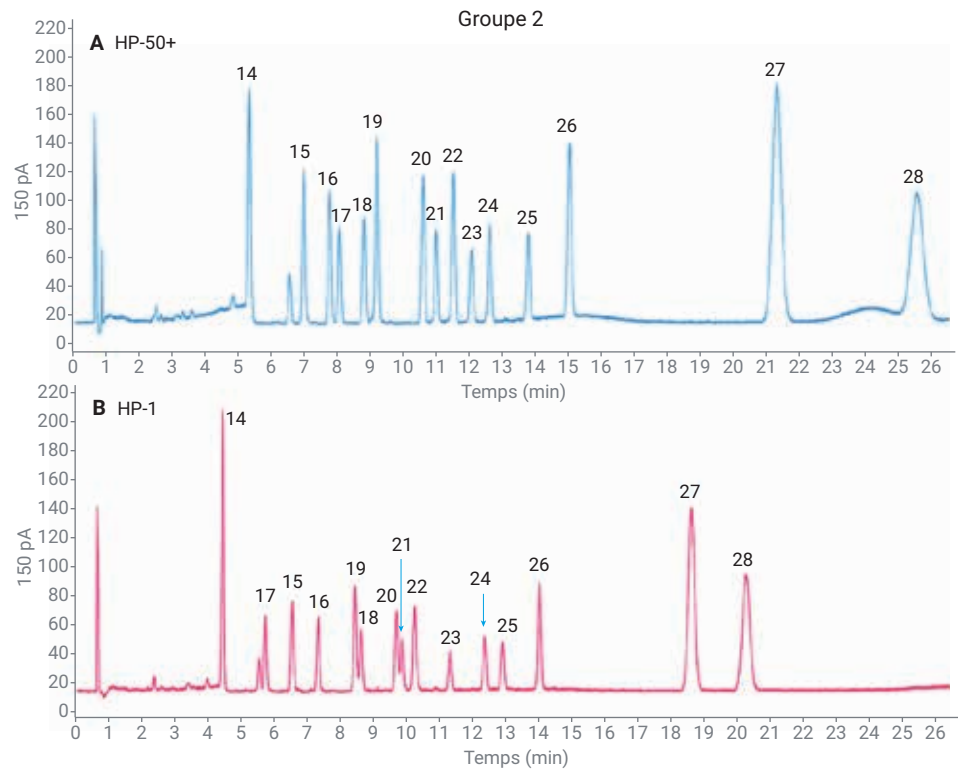


Figure 5. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organophosphorés du groupe 2 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires HP-50+ et HP-1.

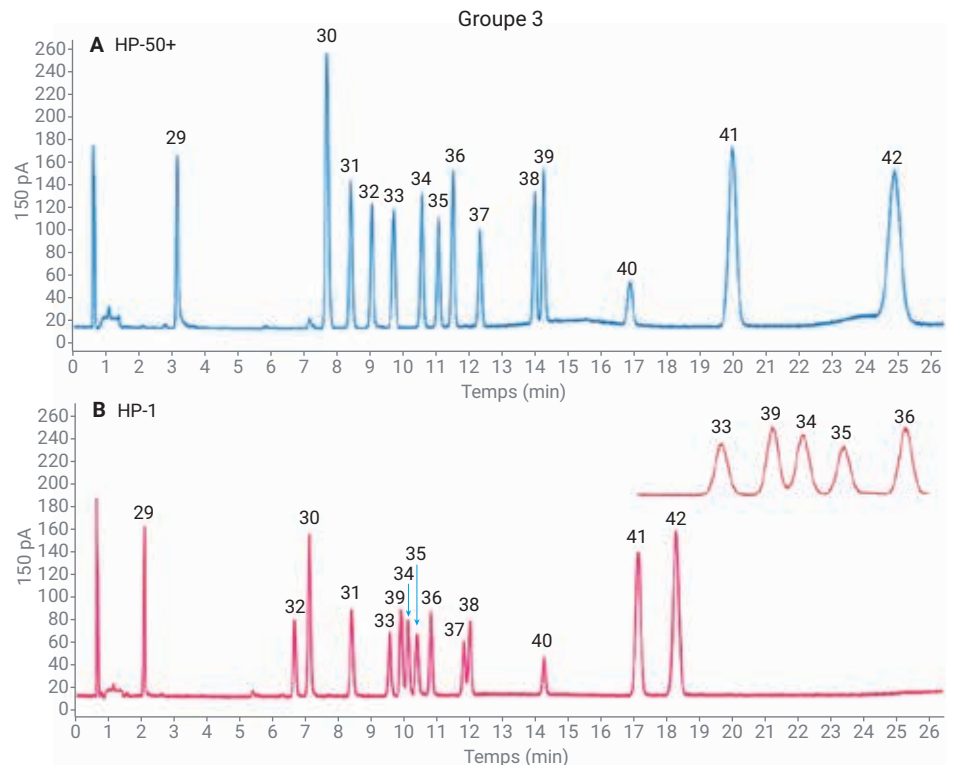


Figure 6. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organophosphorés du groupe 3 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires HP-50+ et HP-1.

Comme indiqué dans la section Préparation d'échantillons, les échantillons de CQ ont été dopés avec les quantités adéquates de solution de dopage pour obtenir des échantillons de CQ ayant une concentration de 0,1 mg/kg (pour les composés de faible réponse comme le phoxime, acquis à une concentration de 0,4 mg/kg). Les taux de récupération ont été obtenues sur une colonne HP-50+, et les résultats pour tous les pesticides organophosphorés se situaient entre 70,4 et 118,2 %. Les taux de récupération des différents pesticides sont donnés dans le Tableau 2. La plupart des composés, même les composés polaires tels que l'acéphate et le méthamidophos, présentent de bons taux de récupération en raison de l'excellent procédé d'extraction et de purification de la méthode QuEChERS, comme indiqué sur la Figure 8.

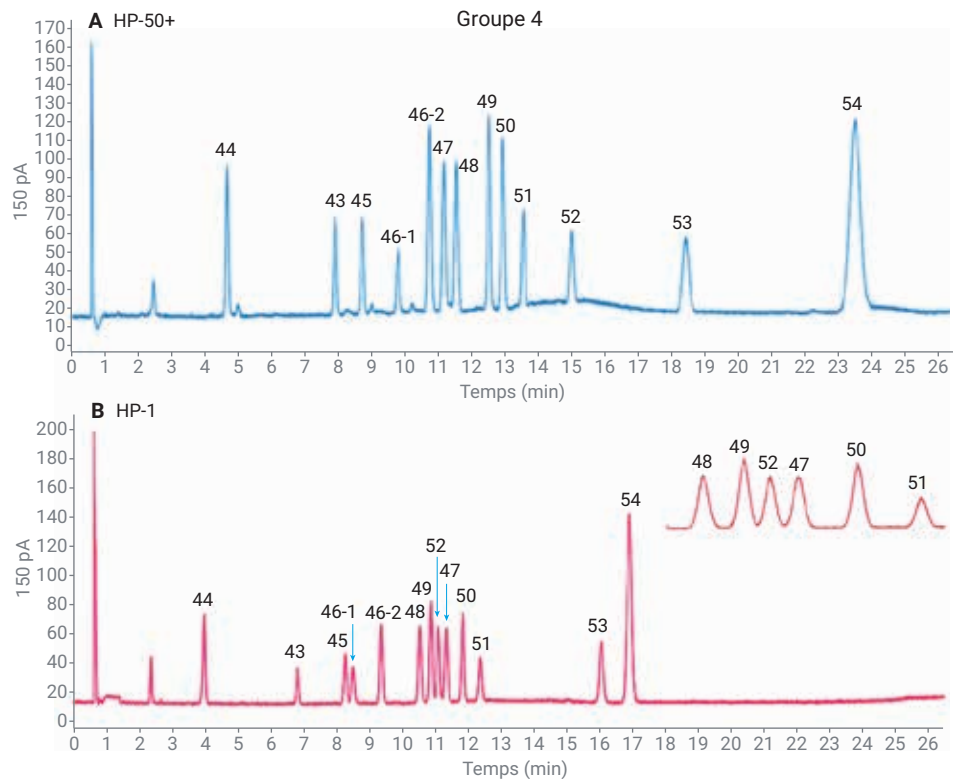


Figure 7. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organophosphorés du groupe 4 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires Agilent HP-50+ et HP-1.

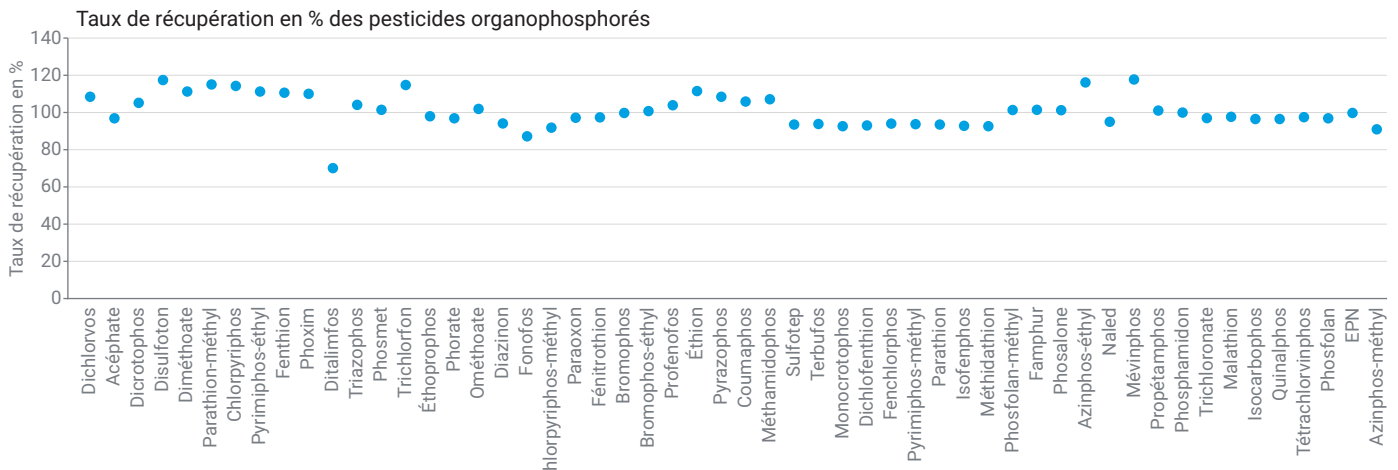


Figure 8. Données sur le taux de récupération des pesticides organophosphorés.

Analyse des pesticides organochlorés

À l'instar de l'analyse des pesticides organophosphorés, les analyses simultanées principales et de confirmation à partir d'une injection simple ont été effectuées à l'aide d'un double système de GC/ECD pour analyser les pesticides organochlorés. Un diviseur à deux voies CFT, sans dispositif d'appoint, a été utilisé dans ce système. Quarante-et-un pesticides organochlorés ont été divisés en trois groupes. Les analyses des groupes 1, 2, et 3 des mélanges de pesticides organochlorés sur les colonnes DB-5 et DB-17 sont illustrées sur les Figures 9 à 11.

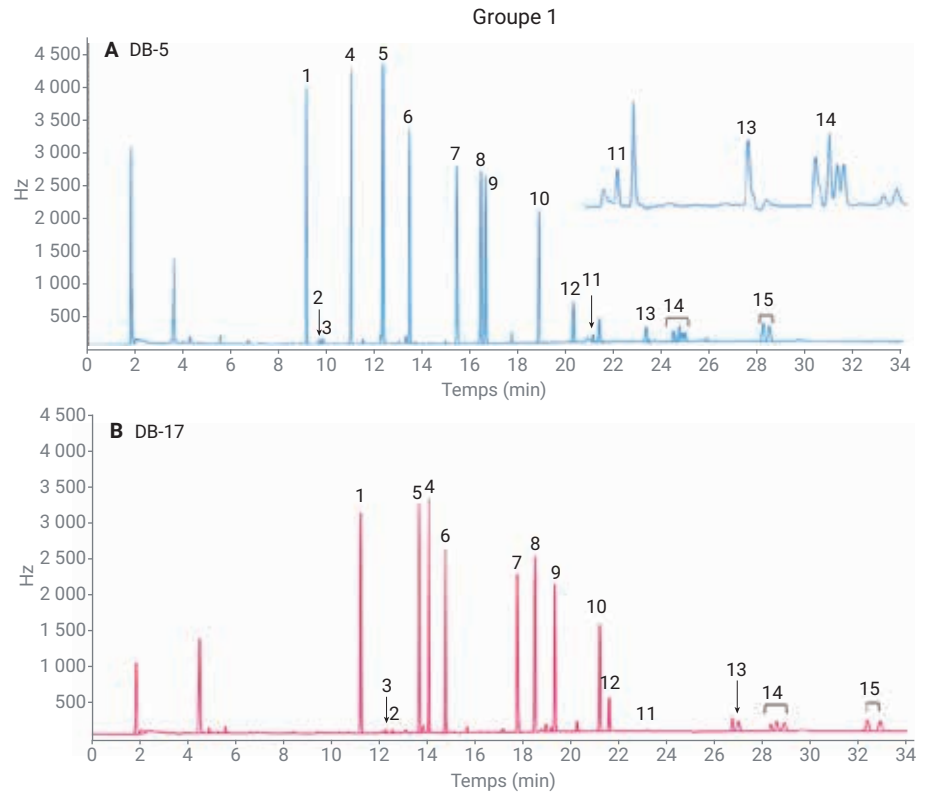


Figure 9. Chromatogrammes de la solution étalons des pesticides organochlorés du groupe 1 (0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires DB-5 et DB-17.

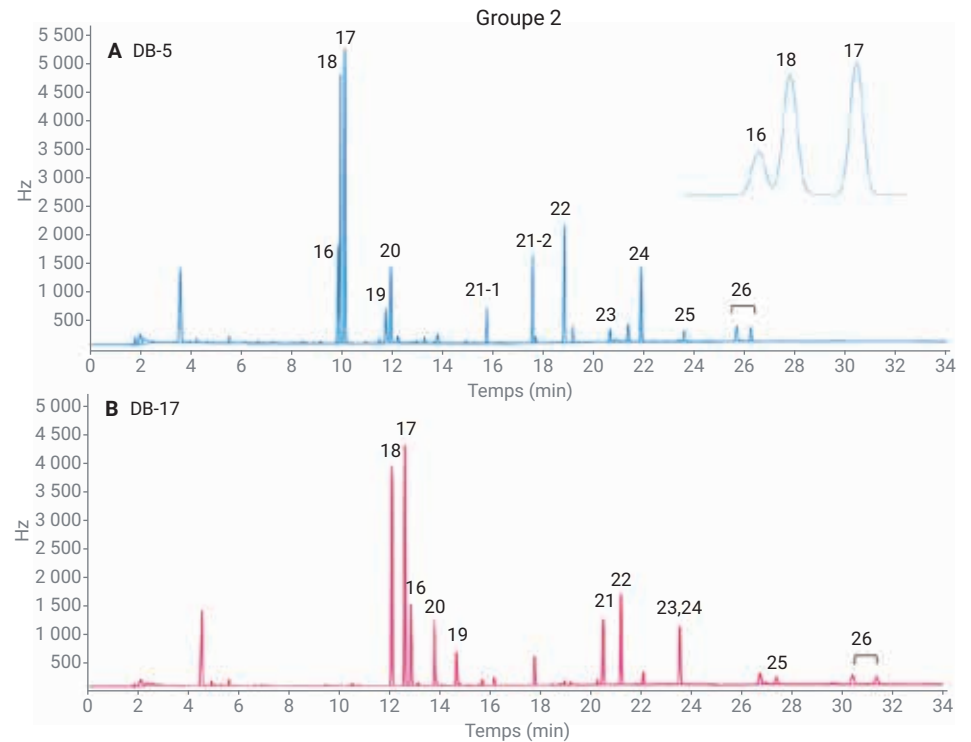


Figure 10. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organochlorés du groupe 2 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires DB-5 et DB-17.

Concernant l'analyse des pesticides organochlorés, certains d'entre eux tels que la cyfluthrine et la cyperméthrine ont des isomères. Les temps de rétention de ces isomères étaient proches, et la séparation à la ligne de base a été difficile à obtenir, comme illustré sur la Figure 12. Pour ces composés, le réglage des paramètres d'intégration a été particulièrement important. Étant donné que les étalons achetés auprès du fournisseur étaient également des mélanges d'isomères, ces isomères ont été intégrés en un seul pic pour l'analyse quantitative. La Figure 13 montre que dans le logiciel OpenLab CDS 2.3, la fonction Area Sum (Somme des aires) peut aider à intégrer les isomères.

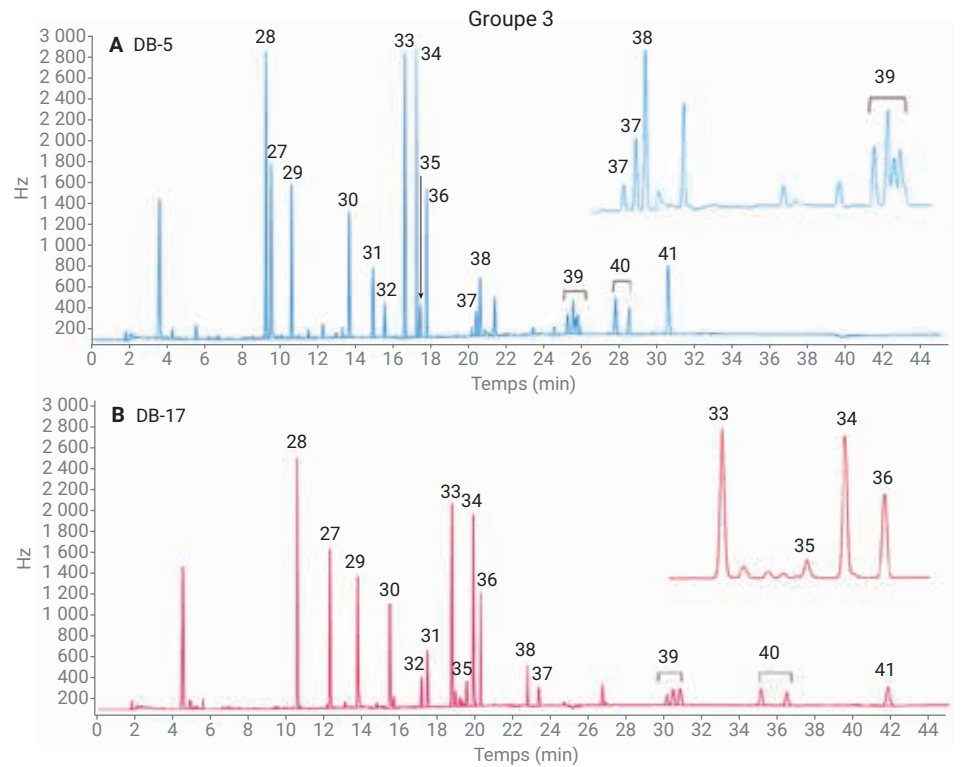


Figure 11. Chromatogrammes de la solution étalon des pesticides organochlorés du groupe 3 (environ 0,1 mg/kg) sur un système à double colonne à l'aide des colonnes de GC capillaires DB-5 et DB-17.

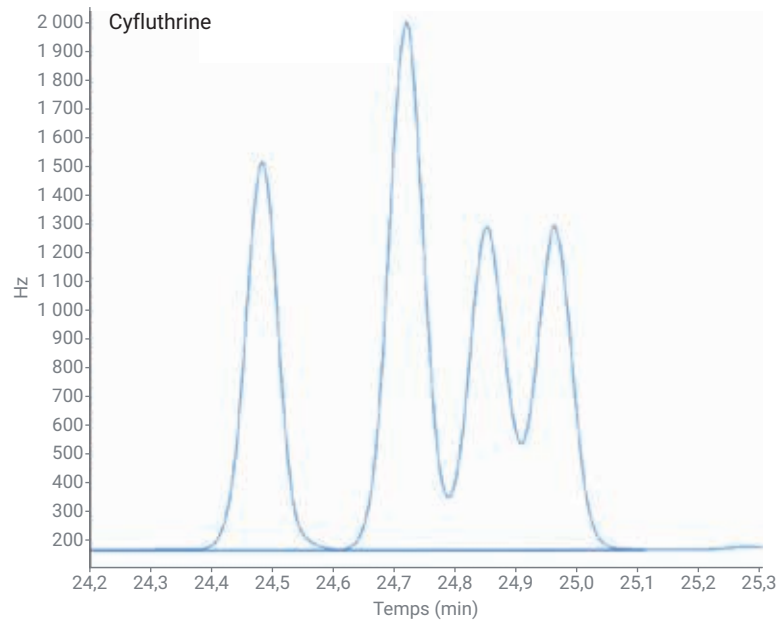


Figure 12. Chromatogramme des isomères de la cyfluthrine à l'aide de la fonction Area Sum (Somme des aires) pour l'intégration.

Les étalons avec reconstruction de la matrice et les échantillons de CQ dopés ont été préparés en dopant les solutions étalons appropriées dans un blanc de matrice. La concentration de dopage des mélanges étalons se situait entre 0,05 et 0,5 mg/kg dans l'extrait de pomme. Les données ont été traitées avec le logiciel OpenLab CDS 2.3. Les résultats sur une colonne DB-5, avec des valeurs de $R^2 > 0,991$ pour tous les pesticides organochlorés, sont donnés dans le Tableau 3. Les valeurs de RSD des aires des huit répliques aux trois niveaux étaient inférieures à 4 %, avec une RSD type inférieure à 2 %. Comparée à la méthode NY/T 761, la procédure d'extraction et de purification optimisée a été validée en analysant les échantillons dopés à une concentration de 0,1 mg/kg. Des taux de récupération acceptables ont été obtenus pour la plupart des composés. Les récupérations se situaient entre 77,3 et 118,6 %. Les résultats de la MDL des 41 composés sont indiqués au Tableau 3. Le rapport S/B a été utilisé dans le calcul de la MDL. Les résultats étaient meilleurs que les résultats de référence de la méthode 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

Figure 13. Tableau d'intégration des isomères de la cyfluthrine.

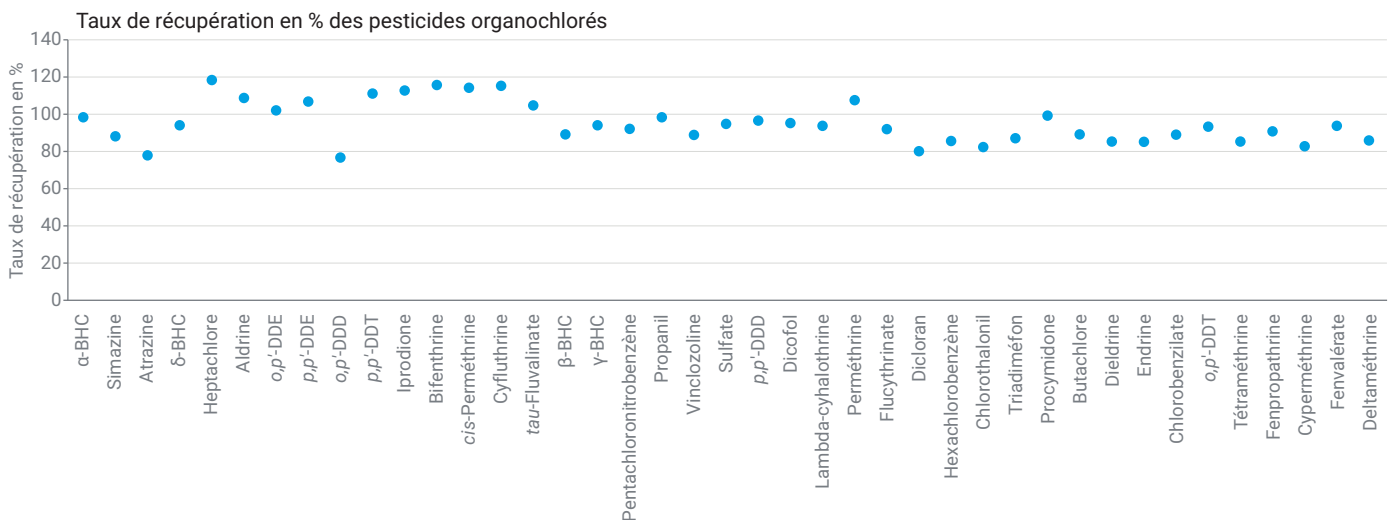


Figure 14. Données sur le taux de récupération des pesticides organochlorés.

Conclusion

Un GC Agilent 8890 configuré avec quatre détecteurs (deux FPD et deux ECD) a été utilisé pour le dépistage des pesticides organophosphorés et organochlorés dans des fruits et légumes. La séparation des échantillons sur deux colonnes différentes, puis deux détecteurs, a facilité la sélectivité, l'identification et la confirmation des pesticides organophosphorés et organochlorés à partir d'injections simples de chaque extrait, augmentant ainsi la productivité du laboratoire.

Cette note d'application démontre que la sensibilité, la reproductibilité des aires, la forme des pics et la résolution des pesticides organophosphorés et organochlorés est excellente, et prouve ainsi que ce système à quatre détecteurs constitue une plateforme idéale pour la méthode NY/T 761-2008.

Références

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

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 26 août 2019
5994-1215FR