

Analisi di pesticidi organofosforati e organoclorurati in frutta e verdura utilizzando un sistema GC Agilent 8890 con quattro rivelatori

Autore

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd,
Shanghai 200131 P.R. Cina

Abstract

La presente nota applicativa descrive un metodo analitico efficace e affidabile per la determinazione dei residui di pesticidi organofosforati e organoclorurati in frutta e verdura secondo lo standard cinese NY/T 761-2008.¹ È stato utilizzato un dispositivo CFT (Capillary Flow Technology) a due vie non spurgato per uno splittaggio del campione 1:1 su due colonne e poi su due rivelatori. In questa applicazione è stato usato un metodo QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) semplificato, rispetto alla tradizionale procedura di pretrattamento descritta in NY/T 761-2008, ed è stata fornita una sufficiente purificazione della matrice del campione preservando, allo stesso tempo, la rivelazione dell'analita a bassi livelli. Sono stati valutati il recupero, la linearità e la ripetibilità dell'area per i pesticidi organofosforati e organoclorurati usando un sistema GC Agilent 8890 con quattro rivelatori.

Introduzione

L'uso di pesticidi ha svolto un ruolo importante nella prevenzione e nel controllo dei parassiti e nel conseguente miglioramento delle rese agricole. Due classi di pesticidi comuni utilizzate nei trattamenti agricoli hanno strutture chimiche organofosforiche e organoclorurate.

Per determinare i residui di pesticidi organofosforati e organoclorurati in frutta e verdura, sono ampiamente utilizzati i seguenti metodi: gascromatografia (GC), gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MSD) e gascromatografia/spettrometria di massa tandem (GC/QQQ). Di conseguenza, la Cina ha emesso una serie di standard per la determinazione di tali pesticidi. NY/T 761-2008 descrive un metodo GC con un rivelatore a cattura di elettroni (ECD) e un rivelatore fotometrico a fiamma (FPD). GB/T 19648-2006² descrive un metodo GC/MSD per 500 pesticidi e GB 23200.113-2018³ è un metodo GC/QQQ per 208 pesticidi. I metodi in spettrometria di massa hanno evidenti vantaggi nell'analisi qualitativa e possono determinare

dozzine o persino centinaia di residui di pesticidi contemporaneamente, con elevata efficienza. Di conseguenza, il prezzo dello strumento è relativamente alto. Sebbene la gascromatografia abbia una capacità qualitativa inferiore rispetto alla spettrometria di massa, è ancora apprezzata da molti laboratori per i suoi rilevatori selettivi e per i bassi costi di rivelazione. L'ECD presenta un'eccellente selettività per il cloro ed è una buona scelta per l'analisi dei pesticidi organoclorurati. L'FPD presenta un'elevata selettività per lo zolfo e il fosforo ed è una buona scelta per l'analisi dei pesticidi organofosforati. Nel metodo NY/T 761, una colonna primaria e una colonna per conferma sono utilizzate in tandem per ottenere un'analisi qualitativa accurata e prevenire risultati falsi positivi. Questo approccio a doppia colonna, quando viene utilizzato con due FPD e due ECD, fornisce anche risultati quantitativi sia per i pesticidi organofosforati sia per quelli organoclorurati. Normalmente, i laboratori hanno bisogno di due sistemi GC per seguire rigorosamente il metodo NY/T 761. Tuttavia, il sistema GC 8890 può avere due FPD e due ECD installati su un unico strumento per fornire una

maggiore flessibilità rispetto ad altri GC da laboratorio. Per l'analisi dei pesticidi organofosforati e organoclorurati, i laboratori non devono cambiare hardware; l'unica cosa che devono fare è reinstallare colonne diverse su rivelatori diversi.

Il pretrattamento dei campioni è importante per l'analisi dei residui di pesticidi multipli, che influenza direttamente l'efficienza e la sensibilità del lavoro. Il metodo NY/T 761 utilizza procedure di purificazione ed estrazione tradizionali per alto carico di lavoro per il pretrattamento dei campioni. La procedura di purificazione dei pesticidi organofosforati e di quelli organoclorurati è diversa. Ciò significa che sono necessari due diversi pretrattamenti per lo stesso campione quando si devono testare entrambi i tipi di pesticidi organofosforati e organoclorurati. Il popolare metodo di pretrattamento dei campioni QuEChERS è quello ottimale per un'analisi di campioni ad alta produttività. Ancora più importante, lo stesso processo di pretrattamento dei campioni può essere utilizzato sia per i pesticidi organofosforati sia per quelli organoclorurati, il che migliora notevolmente l'efficienza dell'analisi.

Condizioni sperimentali

Strumento

Per questa serie di esperimenti è stato utilizzato un sistema GC 8890 con iniettore SSL, dotato di due ECD e due FPD. Un dispositivo capillary Flow Technology a due vie non spurgato è stato utilizzato per uno splittaggio del campione 1:1 su due colonne per la rivelazione su due rivelatori. Per quanto riguarda l'analisi dei pesticidi organofosforati, la colonna primaria e la colonna per conferma erano Agilent HP-50+ e Agilent HP-1. Per estrarre i pesticidi organoclorurati è stato usato un sistema a doppia colonna, doppio ECD con una colonna per l'analisi primaria Agilent DB-5 e una colonna per conferma Agilent DB-17. Le analisi sui pesticidi organofosforici e organoclorurati non possono essere condotte contemporaneamente a causa dei diversi programmi di temperatura. Rispetto al sistema GC Agilent 7890, dove si possono installare al massimo tre rivelatori, il GC 8890 è più flessibile e consente di installare quattro rivelatori contemporaneamente. Di conseguenza, i laboratori non devono sostituire l'hardware; devono soltanto reinstallare le colonne giuste sui rivelatori giusti. La Figura 1 mostra lo schema della configurazione dello strumento. La Tabella 1 riporta le condizioni cromatografiche utilizzate per queste analisi.

Reagenti e prodotti chimici

Tutti i reagenti e i solventi erano di grado HPLC. L'acetone nitrile (ACN) e l'esano sono stati acquistati da J&K Scientific LTD. L'acetone è stato acquistato da ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. Tutti gli standard singoli di organofosforati e organoclorurati sono stati acquistati da J&K Scientific LTD e ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.

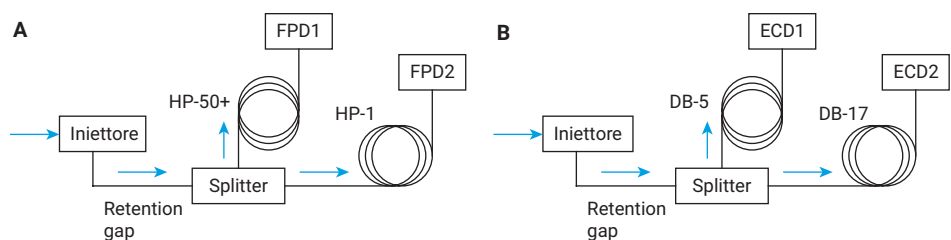


Figura 1. Splitter a due vie con tecnologia a flusso capillare Agilent senza gas di make-up (codice G3181B) e diagramma della configurazione dello strumento per la conferma simultanea da un singolo iniettore sulla colonna primaria e su quella per conferma. (A) FPD per la rivelazione di fosforo, (B) ECD per la rivelazione di cloro.

Tabella 1. Condizioni cromatografiche.

Metodo per organofosforati	
GC	GC Agilent 8890 dotato di due FPD
Iniettore	Split/splitless Temperatura: 220 °C Modalità splitless, flusso di spurgo 60 mL/min a 0,75 min.
Liner	Agilent Ultra Inert, splitless, deflettore singolo, con lana di vetro (codice 5190-2293)
Iniezione	2 µL
Retention gap	0,5 m × 0,53 mm d.i., tubi in silice fusa disattivata (codice 160-2535-5)
Colonna	Colonna1: Agilent HP-50+ 30 m × 0,53 mm, 1 µm (codice 19095L-023) Colonna2: Agilent HP-1 30 m × 0,53 mm, 1,5 µm (codice 19095Z-323)
Gas di trasporto	Azoto, 10 mL/min, flusso costante (il flusso in colonna è lo stesso per la colonna 1 e 2)
Forno	150 °C (2 minuti), 8 °C/min fino a 250 °C (12 minuti)
FPD Plus 1 e 2	Temperatura: 250 °C Blocco delle emissioni: 150 °C, Idrogeno: 60 mL/min Aria: 60 mL/min Gas di make-up (N ₂): 60 mL/min
Metodo per organoclorurati	
GC	GC Agilent 8890 dotato di due ECD
Iniettore	Split/splitless Temperatura: 200 °C modalità split, rapporto di splittaggio: 10:1
Liner	Agilent Ultra Inert, split, a bassa caduta di pressione, lana di vetro (codice 5190-2295)
Iniezione	2 µL
Retention gap	0,5 m × 0,53 mm d.i., tubi in silice fusa disattivata (codice 160-2535-5)
Colonna	Colonna1: Agilent DB-5 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (codice 122-5032) Colonna2: Agilent DB-17 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (codice 122-1732)
Gas di trasporto	Azoto, 1 mL/min, flusso costante (il flusso in colonna è lo stesso per la colonna 1 e 2)
Forno	150 °C (2 minuti), 6 °C/min fino a 270 °C (12 minuti, tenere 23 minuti per l'analisi della deltametrina)
ECD 1 e 2	Temperatura: 320 °C Gas di make-up (N ₂): 25 mL/min

Soluzione e standard

La Tabella 2 mostra 54 pesticidi organofosforati divisi in quattro gruppi. In base ai valori della risposta sullo strumento, ciascun pesticida è stato accuratamente aggiunto e diluito con acetone con un dato volume di soluzione standard di ogni singolo pesticida dello stesso gruppo. Lo stesso metodo è stato utilizzato per preparare quattro gruppi di soluzioni stock di miscela di pesticidi organofosforati. Gli standard di calibrazione sono stati diluiti in matrice in bianco (vedere Preparazione del campione).

Tabella 2. Risultati dei dati di analisi dei pesticidi organofosforati su una colonna Agilent HP-50+.

N.	Nome	Intervallo di linearità (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% recupero	Gruppo
				Basso	Medio	Alto			
1	Dichlorvos	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	Dicrotufos	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	Dimetoato	0,05-0,5	0,9981	0,6	1,6	1,3	0,002	111,4	1
6	Paration-metile	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	Pirimifos-etile	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Fention	0,05-0,5	0,999	3	2,4	1,6	0,005	111	1
10	Fossima	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	Triclorfon	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	Phorate	0,05-0,5	0,9988	2	1,2	1,9	0,004	97,4	2
17	Omatoato	0,05-0,5	0,9982	4,5	3,7	1,8	0,008	102,5	2
18	Diazinone	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 metile	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	Fenitroton	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-etile	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	Etion	0,05-0,5	0,9995	1,6	1,7	0,8	0,004	111,6	2
27	Pirazofos	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	Monocrotofo	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Diclofention	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	Pirimifos-metile	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Paration	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Isofenofos	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Metidation	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Fosfolan-metile	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	Fosalone	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Azinfos-etile	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	Mevinphos	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 Tabella 3 mostra 41 pesticidi organoclorurati divisi in quattro gruppi. Un certo volume di soluzione standard di ogni singolo pesticida dello stesso gruppo è stato accuratamente aggiunto e diluito in esano. Lo stesso metodo è stato utilizzato per preparare tre gruppi di soluzioni stock di miscela di pesticidi organoclorurati. Gli standard di calibrazione sono stati diluiti in matrice in bianco (vedere Preparazione del campione).

Tabella 2. Risultati dei dati dell'analisi dei pesticidi organofosforati su una colonna Agilent HP-50+ (continua).

N.	Nome	Intervallo di linearità (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% recupero	Gruppo
				Basso	Medio	Alto			
46-1	Fosfamidone-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Fosfamidone-2								4
47	Tricoloronato	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Malation	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	Fosfolan	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	Azinfos-metile	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

Tabella 3. Risultati dei dati dell'analisi dei pesticidi organoclorurati su una colonna Agilent DB-5.

N.	Nome	Intervallo di linearità (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% recupero	Gruppo
				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	Eptacloro	0,05-0,5	0,9996	0,8	1,1	0,8	0,00003	118,6	1
6	Aldrin	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	Bifentrin	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	Ciflutrina-1	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,8	1,1	0,0005	114,8	1
14-2	Ciflutrina-2								1
14-3	Ciflutrina-3								1
14-4	Ciflutrina-4								1
15-1	Fluvalinato-tau 1	0,05-0,5	0,999	2,8	1,4	0,7	0,0005	105	1
15-2	Fluvalinato-tau 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	Pentacloronitrobenzene	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	Vinclozolin	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-cialotrina	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

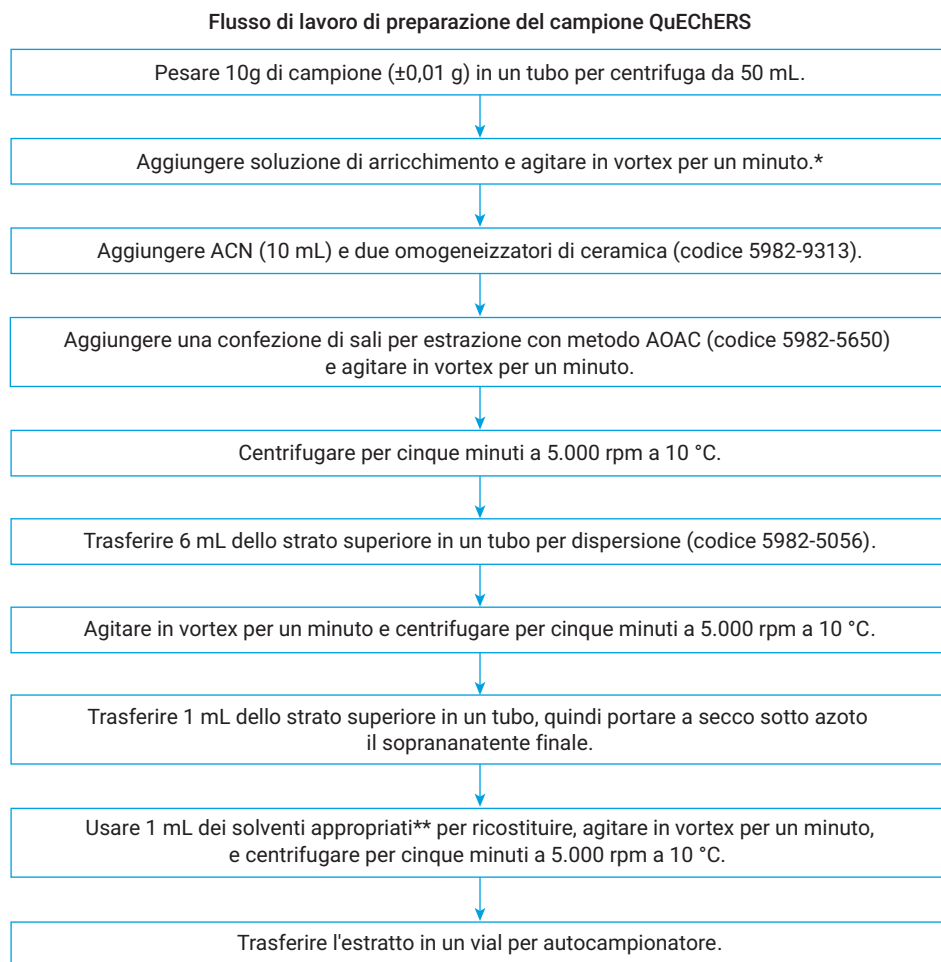
Tabella 3. Risultati dei dati dell'analisi dei pesticidi organoclorurati su una colonna Agilent DB-5 (continua).

N.	Nome	Intervallo di linearità (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% recupero	Gruppo
				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	Esaclorobenzene	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	Triadimefon	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,1	0,6	0,00007	87,4	3
31	Procimidone	0,05-0,5	0,9995	0,6	0,5	0,6	0,0001	99,5	3
32	Butaclor	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,5	0,5	0,0003	89,3	3
33	Dieldrin	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,7	0,6	0,00004	85,7	3
34	Endrin	0,05-0,5	0,9996	0,8	0,7	0,5	0,00004	84,6	3
35	Clorobenzilato	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	Fenproprina	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	Fenvalerate-1	0,05-0,5	0,998	1,2	0,6	0,6	0,0003	93,9	3
40-2	Fenvalerate-2								3
41	Deltametrina	0,05-0,5	0,9994	1,4	0,6	0,6	0,0002	86,6	3

Preparazione del campione

Da un negozio di alimentari locale è stato acquistato un campione di mele. Dieci grammi di campione di mela omogeneizzata sono stati pesati in un tubo per centrifuga da 50 mL e al campione sono stati aggiunti due omogeneizzatori di ceramica. Ai campioni QC è stato aggiunto un quantitativo idoneo di soluzione di arricchimento per ottenere campioni di controllo qualità con una concentrazione quantitativa di circa 0,1 mg/kg. Al tubo sono stati aggiunti dieci millilitri di acetonitrile. A ciascun tubo per centrifuga per estrazione è stato aggiunta una confezione di sali per estrazione con metodo AOAC Agilent (codice 5982-5650) contenente 4 g di $MgSO_4$, 1 g di cloruro di sodio, 1 g di Na citrato e 0,5 g di disodio citrato sesquidrato. Per la purificazione è stato utilizzato un tubo generico da 15 mL per SPE dispersiva per frutta e verdura QuEChERS Agilent (codice 5982-5056). Per la frutta e la verdura con un quantitativo elevato di pigmenti e grassi, sono necessari altri tipi di pacchetti QuEChERS per l'estrazione e la purificazione. I dettagli della procedura di preparazione del campione sono illustrati nella Figura 2.

Le matrici in bianco sono preparate alla stessa maniera dei campioni, ma non c'è aggiunta di soluzione di arricchimento.



* Questo passaggio riguarda il test di recupero. Saltare questo step per le matrici.

** Con acetone per i pesticidi organofosforati e con esano per i pesticidi organoclorurati.

Figura 2. Flusso di lavoro della procedura di estrazione con metodo AOAC per i campioni di mela.

Risultati e discussione

Analisi dei pesticidi organofosforati

La matrice dei campioni influisce molto sui risultati dell'analisi dei pesticidi. La Figura 3 mostra un confronto tra cromatogrammi di pesticidi nella matrice in bianco di una mela e in acetone. Il blu rappresenta uno standard preparato in acetone, mentre il rosso rappresenta uno standard preparato in matrice in bianco di mela. Mostra che per alcuni composti, l'utilizzo di una matrice in bianco per diluire la soluzione di lavoro può migliorare la sensibilità, soprattutto per alcuni composti difficili da analizzare, quali acefato e metamidofos. I pesticidi organofosforati, soprattutto quelli polari, quali acefato e metamidofos, tendono ad avere allargamento o scodamento dei picchi. Nella matrice in bianco risultavano migliorate anche le forme dei picchi.

È stata effettuata contemporaneamente l'analisi primaria e di conferma da una singola iniezione usando un doppio sistema FPD GC. In questo sistema è stato utilizzato uno splitter a due vie Agilent Capillary Flow Technology senza dispositivo di make-up. I 54 pesticidi organofosforati sono stati divisi in quattro gruppi per poter determinare in maniera semplice e precisa il tempo di ritenzione. Le Figure 4-7 illustrano l'analisi delle miscele di pesticidi organofosforati di gruppo 1, 2, 3 e 4 sulle colonne HP-50+ e HP-1.

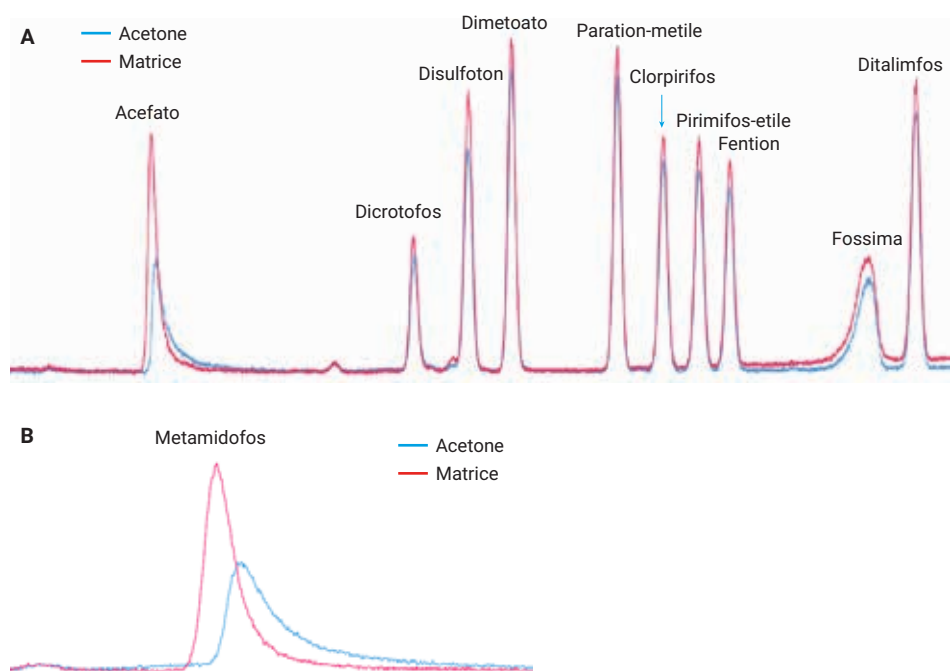


Figura 3. Confronto del cromatogramma nella matrice mela e in acetone (circa 0,1 mg/ kg) con Agilent HP-50+ 30 m × 0,53 mm, 1 µm colonna GC capillare.

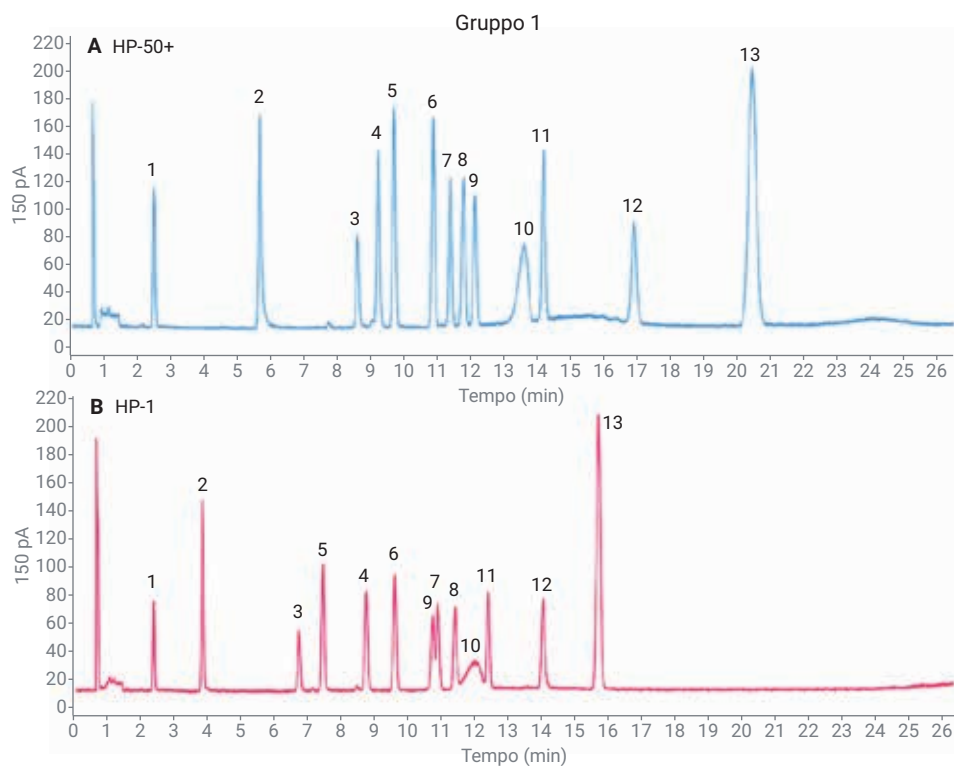


Figura 4. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organofosforati del gruppo 1 (circa 0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari HP-50+ e HP-1 Agilent.

Gli standard di calibrazione in matrice e i campioni QC con aggiunta sono stati preparati addizionando soluzioni standard alla matrice in bianco.

L'intervallo di linearità dei 44 composti analizzati era compreso tra 0,05 e 0,5 mg/kg. Per altri composti quali fossima, fosmet, triclorfon, pirazofos e così via, che hanno un basso fattore di risposta, l'intervallo di linearità era compreso tra 0,2 e 2 mg/kg.

La Tabella 2 mostra i dettagli. La linearità nell'intervallo studiato ha dato valori R^2 di 0,992 per tutti i pesticidi organofosforati. La maggior parte di essi ha valori R^2 superiori a 0,999. La Tabella 2 elenca il coefficiente di correlazione per ciascun pesticida su una colonna HP-50+.

Per tutti i composti in matrice mela sono stati ottenuti tre livelli per la valutazione di ripetibilità: basso, medio ed elevato.

Per la maggior parte dei composti, il livello basso era pari a 0,05 mg/kg, il livello medio era di 0,1 mg/kg e il livello elevato era di 0,5 mg/kg. Per i composti a basso valore di risposta, i livelli basso, medio ed elevato erano pari a 0,2, 0,4 e 2 mg/kg fatta eccezione per naled e fosfamidone. La Tabella 2 mostra che gli RSD dell'area erano inferiori al 5% per tutti i composti, e questo dimostra che le prestazioni del sistema sono accurate, precise e stabili.

Il rapporto segnale/rumore (S/N) è stato usato per il calcolo del limite di rivelabilità del metodo (MDL). Per testare l'MDL è stata utilizzata una concentrazione del livello di calibrazione più basso e i valori di tutti i composti sono elencati nella Tabella 2.

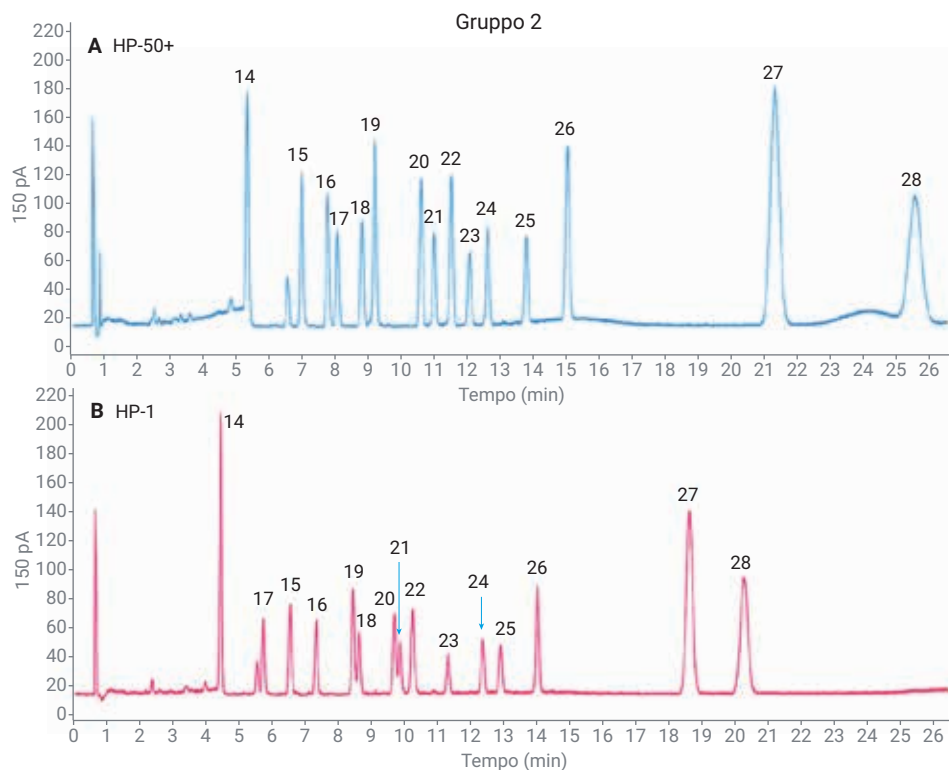


Figura 5. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organofosforati del gruppo 2 (circa 0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari HP-50+ e HP-1.

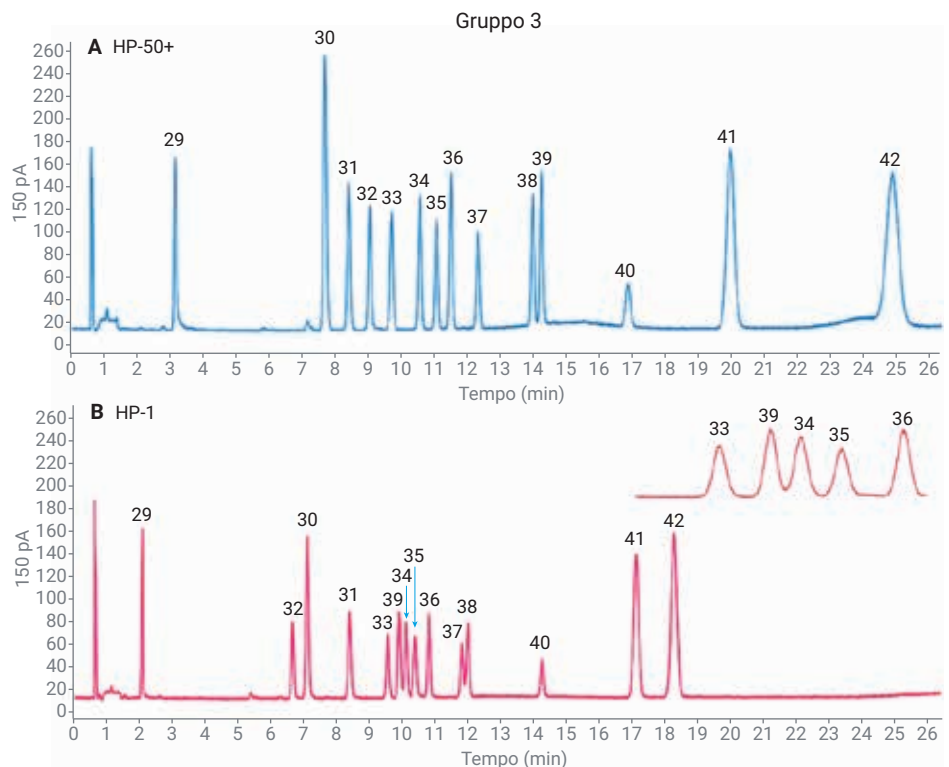


Figura 6. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organofosforati del gruppo 3 (circa 0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari HP-50+ e HP-1.

Come descritto nella sezione "Preparazione del campione", ai campioni QC sono state aggiunte quantità di soluzione di arricchimento per ottenere campioni di controllo qualità con una concentrazione di 0,1 mg/kg (per composti a basso valore di risposta qual è la fossima, acquisiti al livello di 0,4 mg/kg). I recuperi sono stati determinati su una colonna HP-50+ e i risultati per tutti i pesticidi organofosforati erano compresi tra il 70,4 e il 118,2%. La Tabella 2 elenca i recuperi per i singoli pesticidi. La maggior parte dei composti, compresi quelli polari quali acefato e metamidofos, avevano buoni dati di recupero grazie all'eccellente processo di purificazione ed estrazione di QuEChERS, come illustrato nella Figura 8.

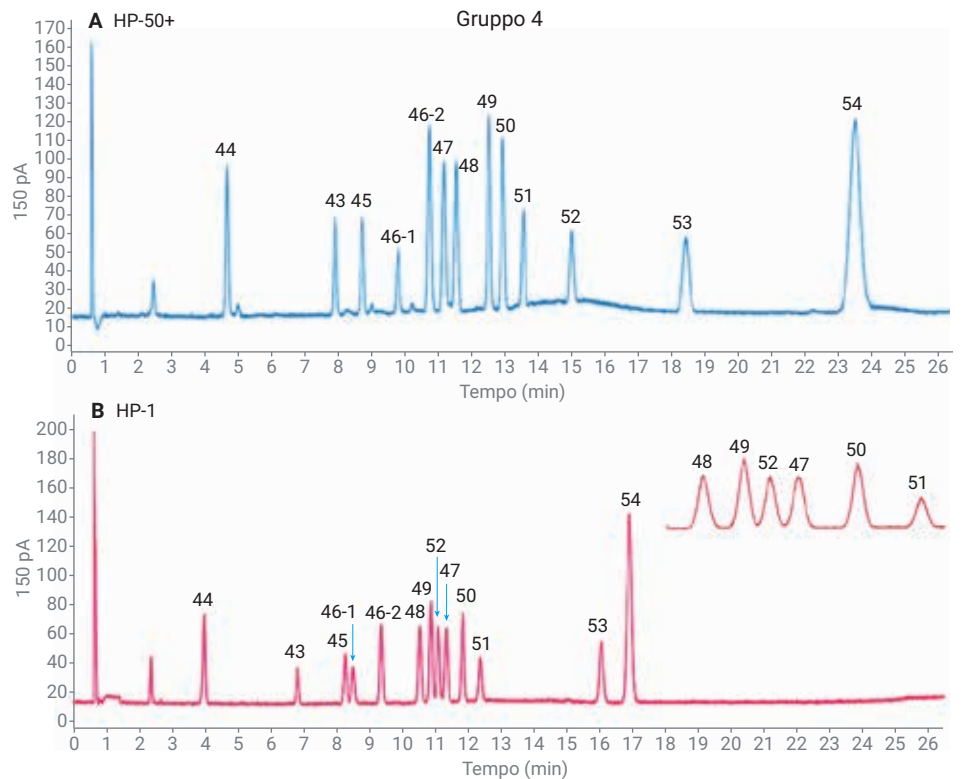


Figura 7. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organofosforati del gruppo 4 (circa 0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari HP-50+ e HP-1 Agilent.

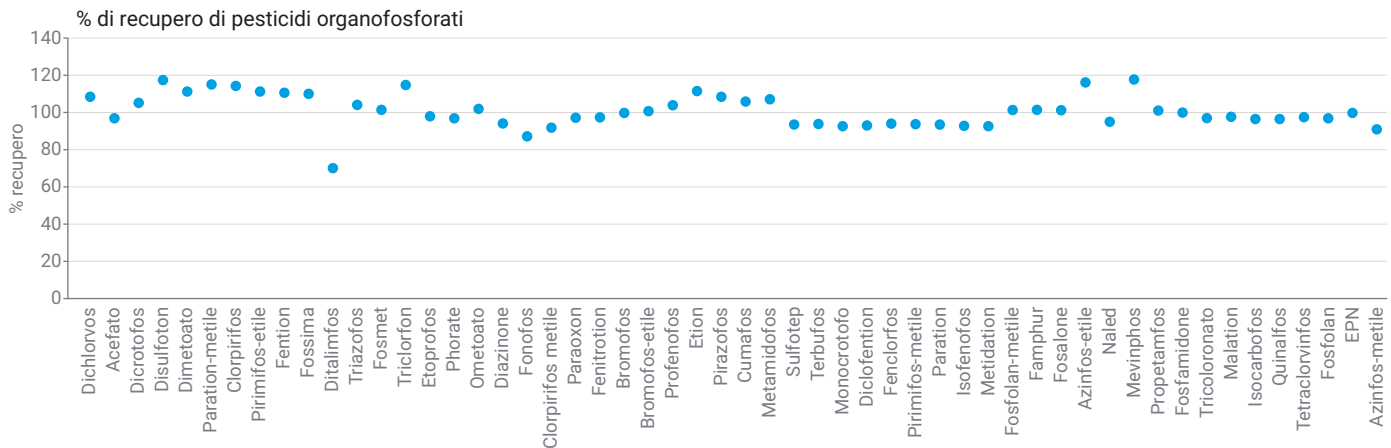


Figura 8. Dati di recupero dei pesticidi organofosforati.

Analisi dei pesticidi organoclorurati

Per l'analisi dei pesticidi organoclorurati, si è proceduto in maniera simile all'analisi dei pesticidi organofosforati, ed è stata effettuata contemporaneamente l'analisi primaria e di conferma con una singola iniezione usando un doppio sistema ECD GC. In questo sistema è stato utilizzato uno splitter a due vie CFT senza dispositivo di make-up. Quarantuno pesticidi organoclorurati sono stati divisi in tre gruppi. Le Figure 9-11 illustrano l'analisi delle miscele di pesticidi organofosforati di gruppo 1, 2 e 3 sulle colonne DB-5 e DB-17.

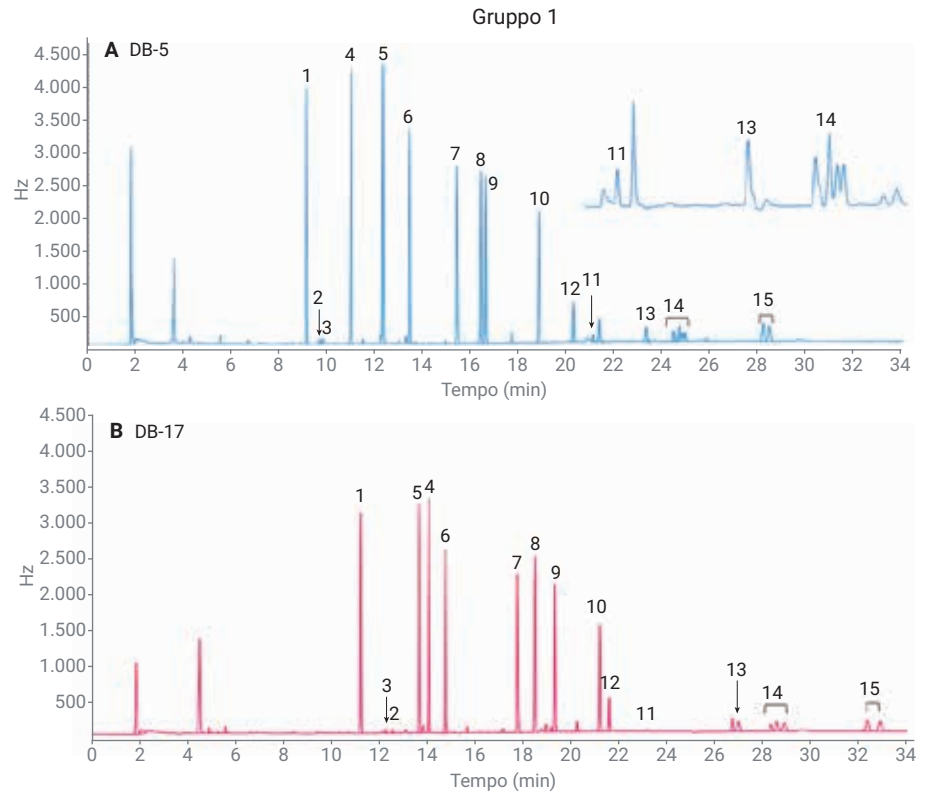


Figura 9. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organoclorurati del gruppo 1 (0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari DB-5 e DB-17.

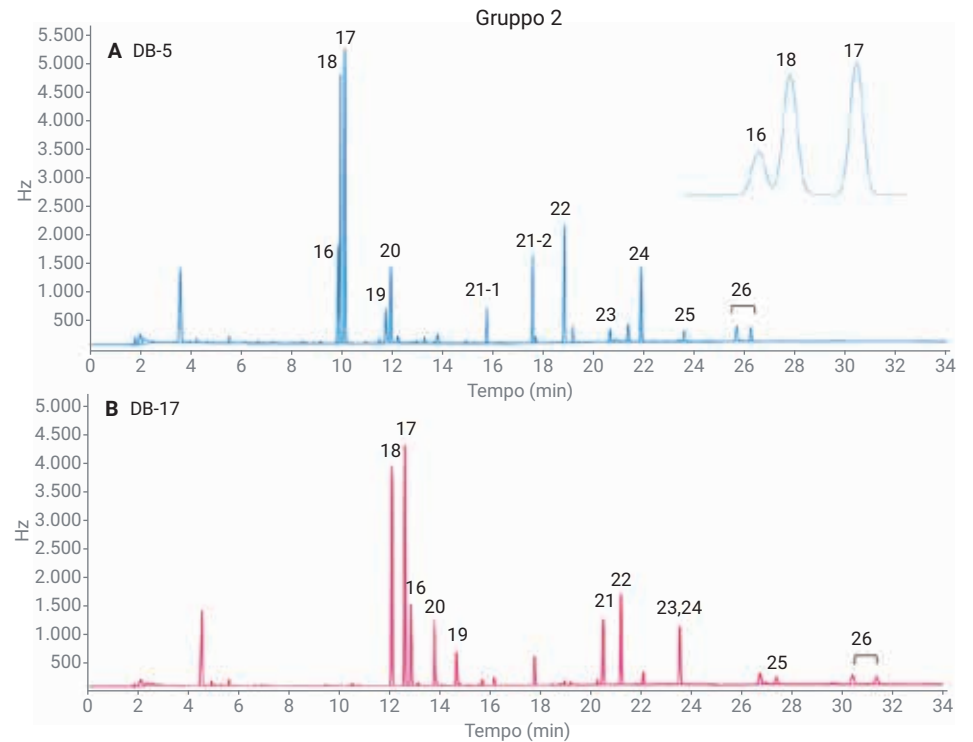


Figura 10. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organoclorurati del gruppo 2 (0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari DB-5 e DB-17.

Per l'analisi dei pesticidi organoclorurati, alcuni composti quali ciflutrina e cipermetrina presentano isomeri. I tempi di ritenzione di tali isomeri erano vicini ed è stato difficile ottenere una separazione alla base, come illustrato nella Figura 12. Per tali composti, l'impostazione dei parametri di integrazione è stata particolarmente importante. Poiché gli standard acquistati dal fornitore erano anche miscele di isomeri e nessun altro composto era stato eluito tra gli isomeri, tali isomeri sono stati integrati come un unico picco per l'analisi quantitativa. La Figura 13 mostra che, nel software OpenLab CDS 2.3, la funzione di somma dell'area può aiutare a integrare gli isomeri.

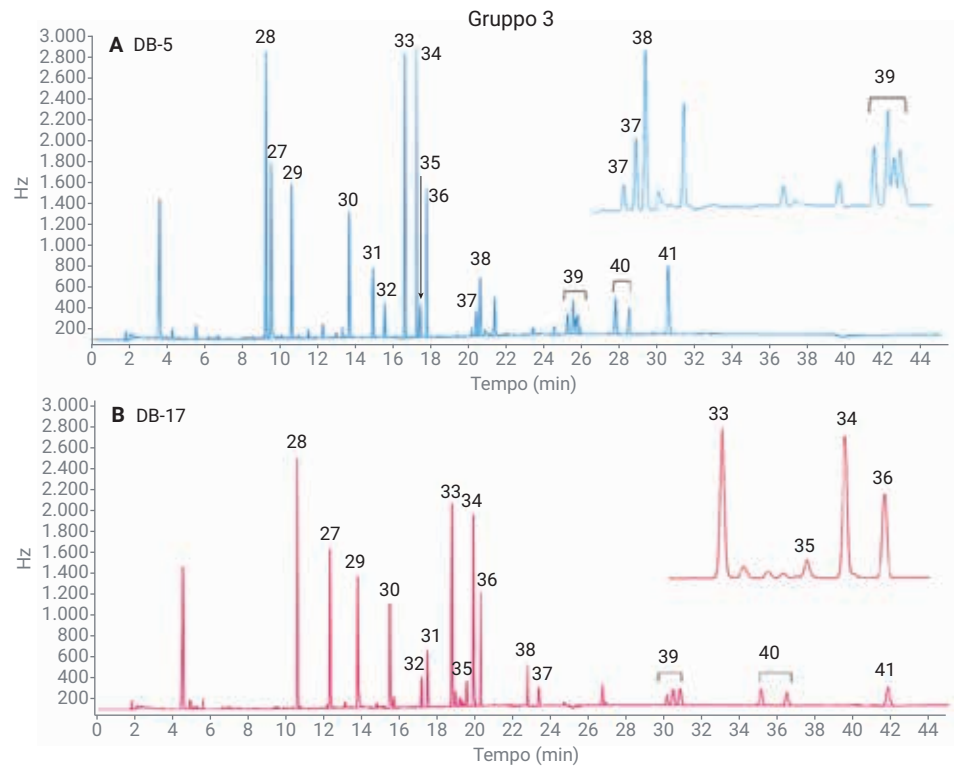


Figura 11. Cromatogrammi della soluzione standard di pesticidi organoclorurati del gruppo 3 (0,1 mg/kg) su un sistema a doppia colonna che utilizza colonne GC capillari DB-5 e DB-17 Agilent.

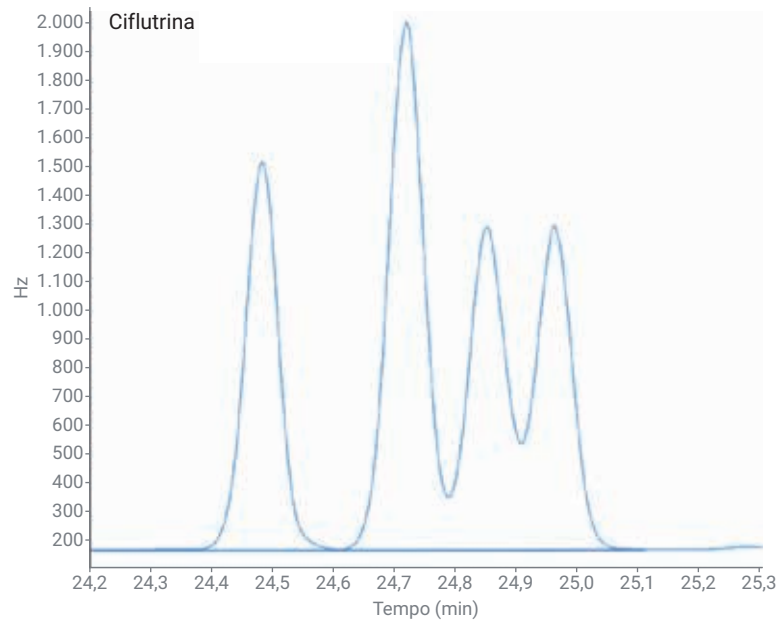


Figura 12. Cromatogramma degli isomeri di ciflutrina che utilizzano la funzione di somma dell'area per l'integrazione.

Gli standard di calibrazione in matrice e i campioni QC con aggiunta sono stati preparati aggiungendo soluzioni standard alla matrice in bianco. La concentrazione di arricchimento per gli standard di calibrazione era compresa tra 0,05 e 0,5 mg/kg nella matrice mela. I dati sono stati elaborati con il software OpenLab CDS 2.3. La Tabella 3 mostra i risultati su una colonna DB-5, i valori $R^2 > 0,991$ per tutti i pesticidi organoclorurati. I valori RSD dell'area per otto repliche a tre livelli erano inferiori al 4%, con RSD generalmente inferiore al 2%. Rispetto al metodo NY/T 761, la procedura di purificazione ed estrazione ottimizzata è stata validata analizzando i campioni con aggiunta al livello di 0,1 mg/kg. Per la maggior parte degli analiti è stato ottenuto un recupero accettabile. I recuperi sono stati tra il 77,3 e il 118,6%. La Tabella 3 mostra inoltre i risultati MDL per i 41 composti. Per il calcolo MDL è stato utilizzato il rapporto segnale-rumore. I risultati sono stati migliori rispetto ai risultati di riferimento del metodo 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. Tabella dell'integrazione degli isomeri di ciflutrina.

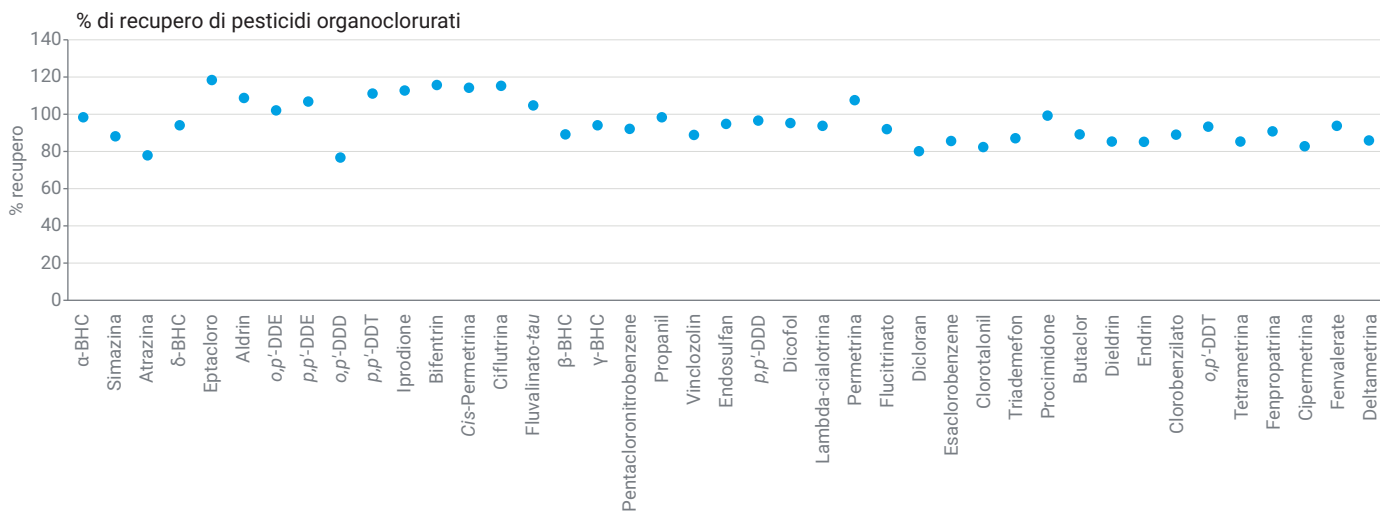


Figura 14. Dati di recupero dei pesticidi organoclorurati.

Conclusione

Un sistema GC Agilent 8890, configurato con quattro rivelatori (due FPD e due ECD), è stato utilizzato per lo screening di pesticidi organofosforati e organoclorurati in frutta e verdura. La suddivisione dei campioni in due diverse colonne e poi su due rivelatori ha facilitato la selettività, l'identificazione e la conferma dei pesticidi organofosforati e dei pesticidi organoclorurati da singole iniezioni di ciascun estratto, aumentando la produttività del laboratorio.

La presente nota applicativa dimostra una risoluzione, una forma dei picchi, una ripetibilità dell'area e una sensibilità eccellenti sia per i pesticidi organofosforati sia per quelli organoclorurati, il che dimostra che questo sistema a quattro rivelatori è una piattaforma ideale per il metodo NY/T 761-2008.

Bibliografia

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 26 agosto, 2019
5994-1215ITE