

# Análise de pesticidas organofosforados e organoclorados em frutas, legumes e verduras usando um Sistema de GC Agilent 8890 com quatro detectores

## Autor

Youjuan  
ZhangAgilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd.  
Shanghai 200131 R. P. China

## Resumo

Esta nota de aplicação descreve um método analítico eficaz e confiável para a determinação de resíduos de pesticidas organofosforados e organoclorados em frutas, legumes e verduras seguindo a norma chinesa NY/T 761-2008.<sup>1</sup> Um dispositivo com tecnologia de fluxo capilar (TFC) de duas vias não expurgado foi usado para dividir a amostra 1:1 em duas colunas e depois para dois detectores. Comparado com o procedimento tradicional de pré-tratamento descrito no NY/T 761-2008, um método simplificado, rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe, QuEChERS) foi usado nesta aplicação, que proporcionou limpeza suficiente da matriz da amostra e, ao mesmo tempo, preservou a detecção de analitos em baixos teores. Foram avaliadas a repetibilidade, linearidade e recuperação da área para pesticida organofosforados e organoclorados usando o sistema de GC Agilent 8890 com quatro detectores.

## Introdução

O uso de pesticidas tem desempenhado uma função importante na prevenção e no controle de pragas e na melhoria resultante da produção agrícola. Duas classes comuns de pesticidas usados nos tratamentos agrícolas têm estruturas químicas de organofósforo e organocloro.

Para a determinação dos resíduos de pesticidas organofosforados e organoclorados em frutas, verduras e legumes são amplamente utilizados os métodos de cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MSD) e cromatografia gasosa/espectrometria de massa em tandem (GC/ICP-QQQ). De maneira correspondente, a China instituiu uma série de normas para determinação destes pesticidas. A NY/T 761-2008 descreve um método de GC com um detector de captura de elétrons (ECD) e detector fotométrico de chama (FPD). A GB/T 19648-2006<sup>2</sup> descreve um método de GC/MSD para 500 pesticidas e a GB 23200.113-2018<sup>3</sup> consiste em um método de GC/ICP-QQQ para 208 pesticidas. Os métodos de espectrometria de massas têm vantagens óbvias em análise qualitativa e podem determinar

dezenas ou mesmo centenas de resíduos de pesticidas simultaneamente, com alta eficiência. Consequentemente, o preço do instrumento é relativamente caro. Embora a cromatografia gasosa tenha menos capacidade qualitativa que a espectrometria de massas, ainda é favorecida por muitos laboratórios devido aos seus detectores seletivos e ao baixo custo de detecção. O ECD tem excelente seletividade para cloro e é uma boa escolha para a análise de pesticidas organoclorados. O FDP apresenta alta seletividade para enxofre e fósforo e é uma boa escolha para a análise de pesticidas organofosforados. No método NY/T 761, uma coluna primária e uma coluna de confirmação são usadas em tandem para obter uma análise qualitativa precisa e evitar resultados falso-positivos. Esta abordagem de coluna dupla também fornece resultados quantitativos para pesticidas organofosforados e organoclorados quando usados com dois FPDs e dois ECDs. Normalmente, os laboratórios precisam de dois sistemas de GC para seguir estritamente o método NY/T 761. Contudo, o GC 8890 pode ter dois FPDs e dois ECDs instalados em um único instrumento para proporcionar maior flexibilidade comparado aos outros GCs

laboratoriais. Para a análise de pesticidas organofosforados e organoclorados, os laboratórios não precisam trocar o hardware; a única coisa que precisam fazer é reinstalar colunas diferentes em detectores diferentes.

O pré-tratamento da amostra é importante para a análise de resíduos de vários pesticidas, o qual afeta diretamente a eficiência e a sensibilidade do trabalho. O método NY/T 761 usa procedimentos tradicionais e de trabalho intenso de extração e limpeza para o pré-tratamento da amostra. O procedimento de limpeza de pesticidas organoclorados e de pesticidas organofosforados é diferente. Isso significa que dois pré-tratamentos diferentes são necessários para a mesma amostra quando há a necessidade de testar pesticidas organofosforados e organoclorados. O método de pré-tratamento da amostra popular de QuEChERS é o método ideal para análise de amostras de alto rendimento. Ainda mais importante, é o fato de que o mesmo processo de pré-tratamento da amostra pode ser usado tanto para pesticidas organofosforados quanto para organoclorados, o que melhora muito a eficiência da análise.

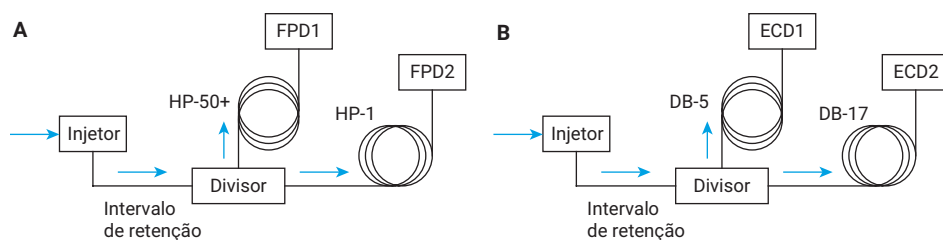
## Parte experimental

### Instrumentação

Um GC 8890 com injetor SSL equipado com dois ECDs e dois FPDs foi usado para esta série de experimentos. Um dispositivo com tecnologia de fluxo capilar de duas vias não expurgado foi usado para dividir a amostra 1:1 em duas colunas para detecção em dois detectores. Para a análise dos pesticidas organofosforados, a coluna primária e a coluna de confirmação foram Agilent HP-50+ e Agilent HP-1. Um sistema de coluna dupla e ECD duplo, com uma coluna de análise primária Agilent DB-5 e uma coluna confirmatória Agilent DB-17, foi usado para separar os pesticidas organoclorados. A análise de pesticidas organofosforados e de pesticidas organoclorados não pode ser executada simultaneamente devido aos programas diferentes de temperatura. Comparado ao GC Agilent 7890, que possibilita a instalação de apenas três detectores no máximo, o GC 8890 é mais flexível e permite instalar quatro detectores ao mesmo tempo. Portanto, os laboratórios não precisam trocar o hardware; precisam apenas reinstalar as colunas apropriadas aos detectores corretos. A Figura 1 mostra uma ilustração esquemática da configuração do instrumento. A Tabela 1 lista as condições cromatográficas usadas para essas análises.

### Reagentes e produtos químicos

Todos os reagentes e solventes eram grau cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). A acetonitrila (ACN) e o hexano foram adquiridos da J&K Scientific LTD. A acetona foi comprada da ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. Todos os padrões únicos de organofósforos e organocloros foram comprados da J&K Scientific LTD e da ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.



**Figura 1.** Tecnologia de fluxo capilar da Agilent com divisor de duas vias sem gás make-up (p/n G3181B) e diagrama de configuração do instrumento de configuração simultânea a partir de uma única injeção nas colunas primária e confirmatória. (A) FPDs para detecção de fósforo, (B) ECDs para detecção de cloro.

**Tabela 1.** Condições cromatográficas.

Método organofosforado	
GC	GC Agilent 8890 equipado com dois FPDs
Injetor	Injetor split/splitless Temperatura: 220 °C modo splitless, fluxo de purga 60 ml/min em 0,75 min.
Liner	Splitless, de cone único com lã de vidro Agilent Ultra Inert (p/n 5190-2293)
Injeção	2 µl
Intervalo de retenção	Tubulação de sílica fundida desativada de 0,5 m x 0,53 mm de diâmetro interno (p/n 160 -2535 -5)
Coluna	Coluna 1: Agilent HP-50+, 30 m x 0,53 mm, 1 µm (p/n 19095L-023) Coluna 2: Agilent HP-1, 30 m x 0,53 mm, 1,5 µm (p/n 19095Z-323)
Gás de arraste	Nitrogênio, 10 ml/min, fluxo constante (o fluxo da coluna é o mesmo para as colunas 1 e 2)
Forno	150 °C (2 minutos), 8 °C/min até 250 °C (12 minutos)
FDP Plus 1 e 2	Temperatura: 250 °C Bloco de emissão: 150 °C, Hidrogênio: 60 ml/min Ar: 60 ml/min, Gás make-up (N <sub>2</sub> ): 60 ml/min

Método organoclorado	
GC	GC Agilent 8890 equipado com dois ECDs
Injetor	Injetor split/splitless Temperatura: 200 °C, modo split, razão de split: 10:1
Liner	Agilent Ultra inerte, split, queda de pressão baixa, lã de vidro (p/n 5190 -2295)
Injeção	2 µL
Intervalo de retenção	Tubulação de sílica fundida desativada de 0,5 m x 0,53 mm de diâmetro interno (p/n 160 -2535 -5)
Coluna	Coluna 1: Agilent DB-5, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm (p/n 122-5032) Coluna 2: Agilent DB-17, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm (p/n 122-1732)
Gás de arraste	Nitrogênio, 1 ml/min, fluxo constante (o fluxo da coluna é igual para a coluna 1 e 2)
Forno	150 °C (2 minutos), 6 °C/min até 270 °C (12 minutos, aguarde 23 minutos para análise de deltametrina)
ECD 1 e 2	Temperatura: 320 °C Gás make-up (N <sub>2</sub> ): 25 ml/min

## Soluções e padrões

A Tabela 2 mostra 54 pesticidas organofosforados divididos em quatro grupos. De acordo com os valores de resposta de cada pesticida no instrumento, um certo volume de solução padrão de um único pesticida do mesmo grupo foi precisamente adicionado e diluído com acetona. O mesmo método foi usado para preparar quatro grupos de soluções estoque da mistura de pesticida organofosforado. Os padrões de calibração foram diluídos com branco de matriz (consulte Preparo de amostras).

Tabela 2. Resultados de dados para análise de pesticidas organofosforados em uma coluna Agilent HP-50+.

Nº	Nome	Intervalo de linearidade (mg/kg)	R <sup>2</sup>	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% de recuperação	Grupo
				Baixa	Média	Alta			
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	Dicrotofós	0,05-0,5	0,997	4,3	2,3	1,6	0,007	105,3	1
4	Disulfotom	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	Parationa metílica	0,05-0,5	0,9984	1,6	2,1	1,6	0,003	116	1
7	Clorpirifós	0,05-0,5	0,9982	2,7	1,7	1,3	0,003	115,1	1
8	Pirimifós-etílico	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Fentiona	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	Triazofós	0,05-0,5	0,9992	3,6	2	2,4	0,007	104,5	1
13	Fosmete	0,2-2,0	0,9998	2,2	2,2	1,6	0,009	102	1
14	Triclorfom	0,2-2,0	0,999	3	3,5	2,2	0,05	115,4	2
15	Etoprofós	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	Omtoato	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	Fonofós	0,05-0,5	0,9968	3,5	2,3	2,2	0,003	87,4	2
20	Clorpirifós-metil	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	Fenitrotiona	0,05-0,5	0,9992	2,9	2,8	1,4	0,005	97,4	2
23	Bromofós	0,05-0,5	0,9986	3,6	3,1	1,1	0,009	100,2	2
24	Bromofós-etílico	0,05-0,5	0,999	2,2	1,6	0,9	0,007	101	2
25	Profenofós	0,05-0,5	0,9995	3,4	2,7	0,8	0,008	104,7	2
26	Etiona	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	Cumafós	0,2-2,0	0,9997	4,2	2,6	2,6	0,02	107,1	2
29	Metamidofós	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	Terbufós	0,05-0,5	0,9999	2,2	2,1	2,2	0,003	94	3
32	Monocrotofós	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Diclofentiona	0,05-0,5	0,9999	3,4	1,7	1,4	0,003	93,2	3
34	Fenclorfós	0,05-0,5	0,9999	2,2	1,4	1,5	0,003	94,7	3
35	Pirimifós-metílico	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Parationa	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Isofenfós	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Metidationa	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Fosfolan-metílico	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	Fosalona	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Azinfos-etílico	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	Mevinfós	0,05-0,5	0,9998	3,9	2,6	1,3	0,005	118,1	4
45	Propetanfós	0,05-0,5	0,9995	4	2,8	1,4	0,007	101,5	4

A Tabela 3 mostra 41 pesticidas organoclorados divididos em três grupos. Um certo volume de solução padrão de um único pesticida do mesmo grupo foi precisamente adicionado e diluído com hexano. O mesmo método foi usado para preparar três grupos de soluções estoque da mistura de pesticida organoclorado. Os padrões de calibração foram diluídos com branco de matriz (consulte Preparo de amostras).

**Tabela 2.** Resultados de dados para análise de pesticidas organofosforados em uma coluna Agilent HP-50+ (continuação).

Nº	Nome	Intervalo de linearidade (mg/kg)	R <sup>2</sup>	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% de recuperação	Grupo
				Baixa	Média	Alta			
46-1	Fosfamidona-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Fosfamidona-2								4
47	Tricloronato	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Malationa	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,9	1	0,005	98,1	4
49	Isocarbofós	0,05-0,5	0,9999	2,6	1,8	1	0,004	96,9	4
50	Quinalfós	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-metílico	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

**Tabela 3.** Resultados de dados para análise de pesticidas organoclorados em uma coluna Agilent DB-5.

Nº	Nome	Linearidade Intervalo (mg/kg)	R <sup>2</sup>	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% de recuperação	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	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	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	Vinclozolina	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,3	0,8	0,00009	89,4	2
21-1	Endosulfam-1	0,05-0,5	0,9984	2,1	0,5	0,8	0,00008	94,8	2
21-2	Endosulfam-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

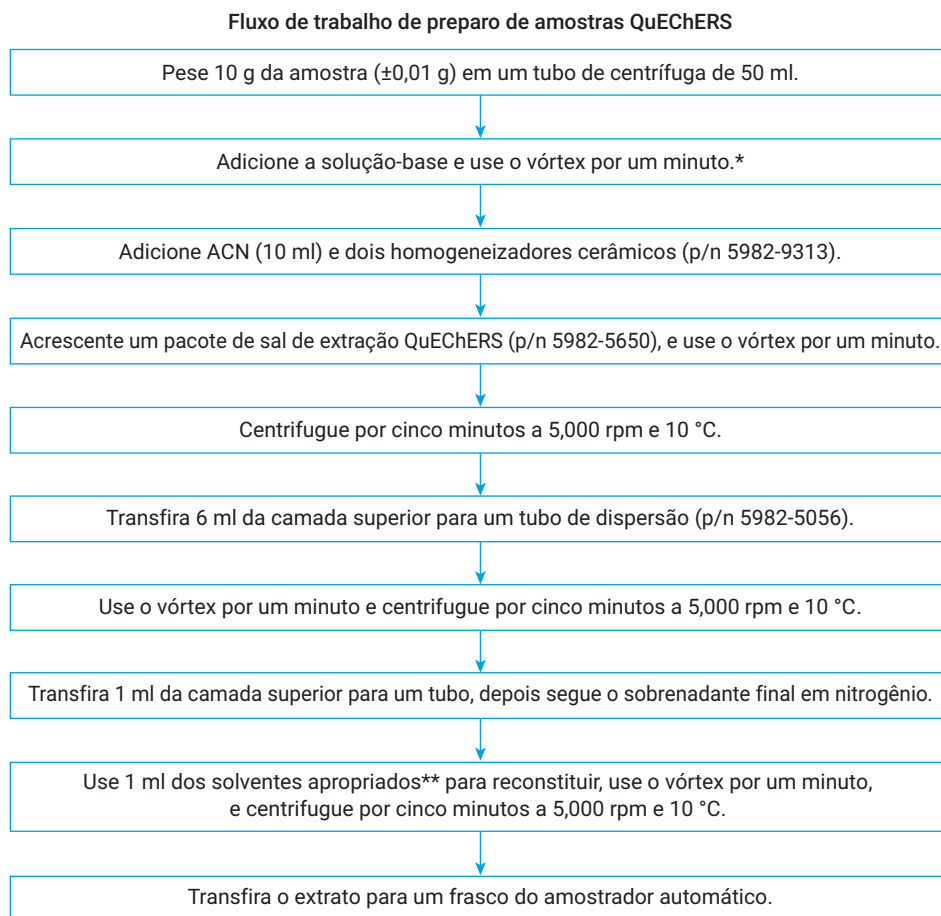
**Tabela 3.** Resultados dos dados para análise de pesticidas organoclorados em uma coluna Agilent DB-5 (continuação).

Nº	Nome	Linearidade Intervalo (mg/kg)	R <sup>2</sup>	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% de recuperação	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	Diclorana	0,05-0,5	0,9998	1,2	1,7	1,7	0,00006	80,1	3
28	Hexaclorobenzeno	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	Procimidona	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	Dieldrina	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	Clorbenzilato	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	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	Fenpropratrina	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

## Preparo de amostras

Uma amostra de maçã foi comprada em uma mercearia local. Dez gramas de amostra homogeneizada de maçã foram pesados em um tubo de centrifuga de 50 ml e dois homogeneizadores de cerâmica foram adicionados à amostra. As amostras de controle de qualidade (CQ) foram adicionadas com quantidades apropriadas de solução de adição às amostras de CQ de rendimento com uma concentração quantitativa de aproximadamente 0,1 mg/kg. Dez mililitros de acetonitrila foram adicionados ao tubo. Um pacote de sais de extração QuEChERS Agilent (n.º do catálogo 5982-5650) contendo 4 g de  $MgSO_4$ , 1 g de cloreto de sódio, 1 g de citrato de Na e 0,5 g de citrato dissódico sesqui-hidratado foram adicionados a cada tubo de centrifuga para extração. Um tubo de 15 ml de extração em fase sólida (SPE) dispersa para frutas, verduras e legumes em geral QuEChERS Agilent (n.º do catálogo 5982-5056) foi usado para limpeza. Para frutas, legumes e verduras com grande concentração de pigmentos e gorduras, outros tipos de pacotes QuEChERS são necessários para a extração e limpeza. Os detalhes do procedimento de preparo de amostras são mostrados na Figura 2.

Os brancos de matriz foram preparados da mesma maneira que as amostras, exceto que não há adição da solução-base.



\* Este procedimento destina-se ao teste de recuperação. Para matriz em branco, ignore esta etapa.

\*\* Use acetona para pesticidas organofosforados e hexano para pesticidas organoclorados.

**Figura 2.** Fluxograma do procedimento de extração QuEChERS para amostras de maçã.

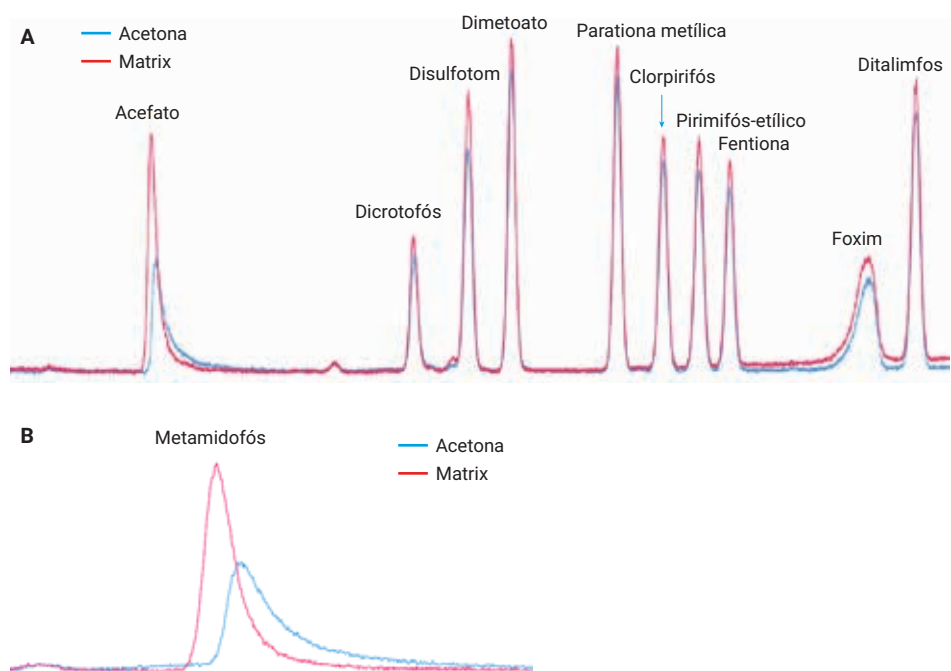
## Resultados e discussão

### Análise de pesticidas organofosforados

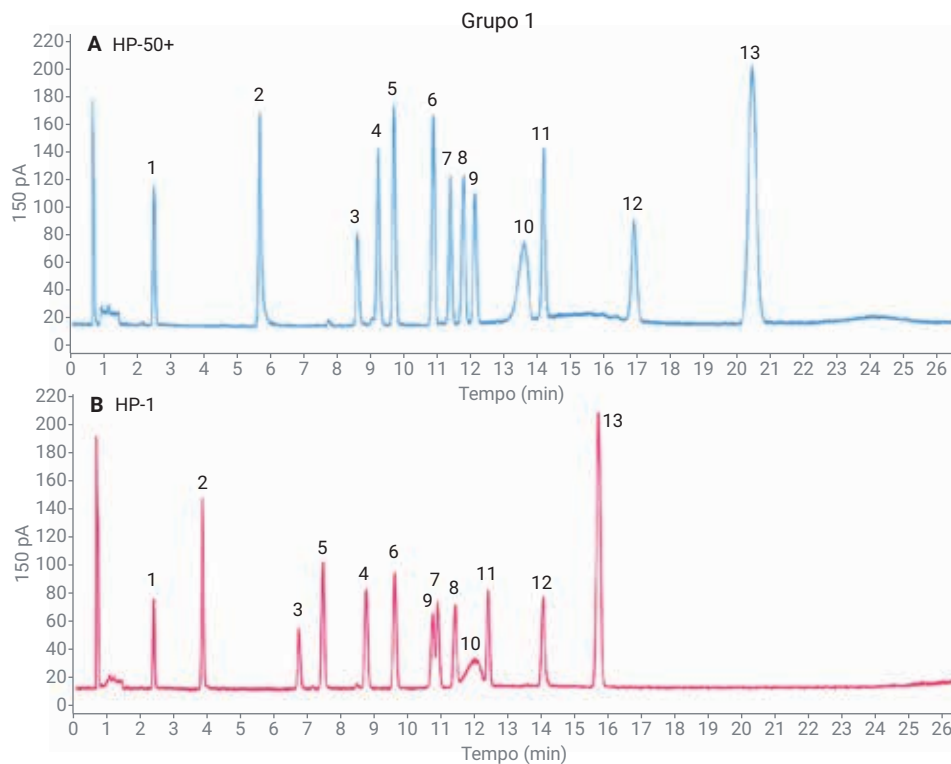
A matriz da amostra tem uma grande influência nos resultados da análise de pesticidas. A Figura 3 mostra uma comparação dos cromatogramas de pesticidas em um branco de matriz de maçã e com acetona. O azul representa um padrão preparado em acetona, enquanto o vermelho representa um padrão preparado no branco de matriz de maçã. Ela mostra que para alguns compostos, o uso de um branco de matriz para diluir a solução de trabalho, pode melhorar a sensibilidade, especialmente para alguns compostos que são difíceis de serem analisados, como acefato e metamidofós.

Os pesticidas organofosforados, especialmente os pesticidas polares como acefato e metamidofós, tendem a ter picos ou caudas amplas. As formas do pico também melhoram com o branco de matriz.

A análise primária e confirmatória concomitante de uma injeção única foi realizada usando o sistema de GC com FDP duplo. Um divisor de duas vias com tecnologia de fluxo capilar Agilent sem dispositivo make-up foi usado neste sistema. Os 54 pesticidas organofosforados foram divididos em quatro grupos para a determinação fácil e precisa do tempo de retenção. As Figuras de 4 a 7 ilustram as análises dos grupos 1, 2, 3 e 4 de misturas de pesticidas organofosforados nas colunas HP-50+ e HP-1.



**Figura 3.** Comparação dos cromatogramas em matriz de maçã e acetona (aproximadamente 0,1 mg/ kg) usando uma coluna para GC capilar de 1  $\mu$ m Agilent HP-50+, 30 m  $\times$  0,53 mm.



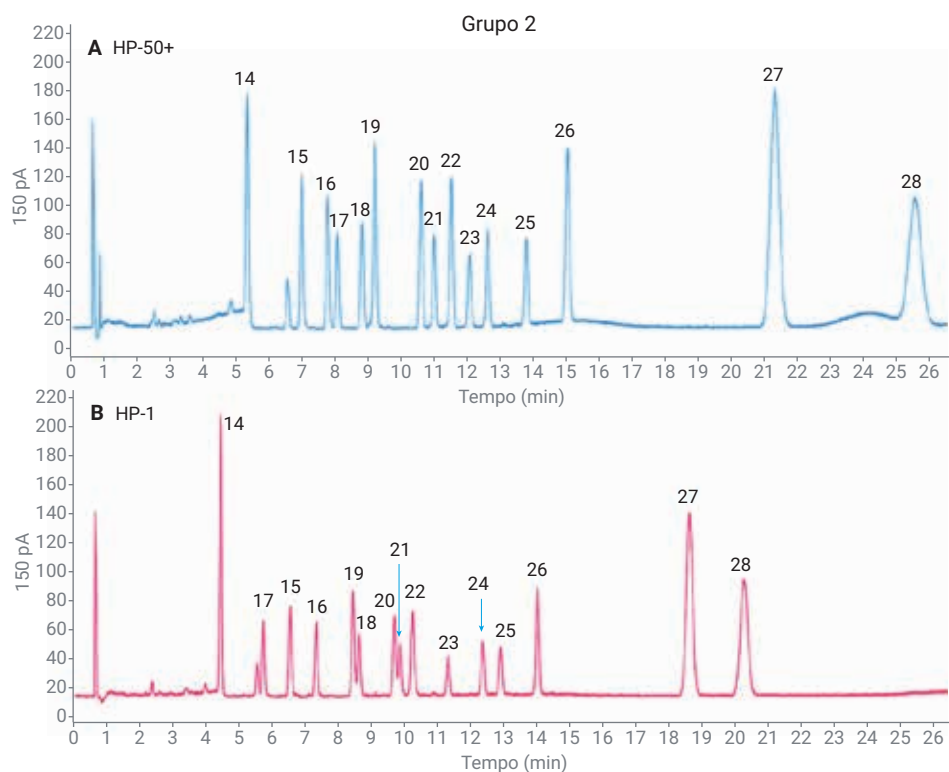
**Figura 4.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organofosforado do grupo 1 (aproximadamente 0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilar Agilent HP-50+ e HP-1.



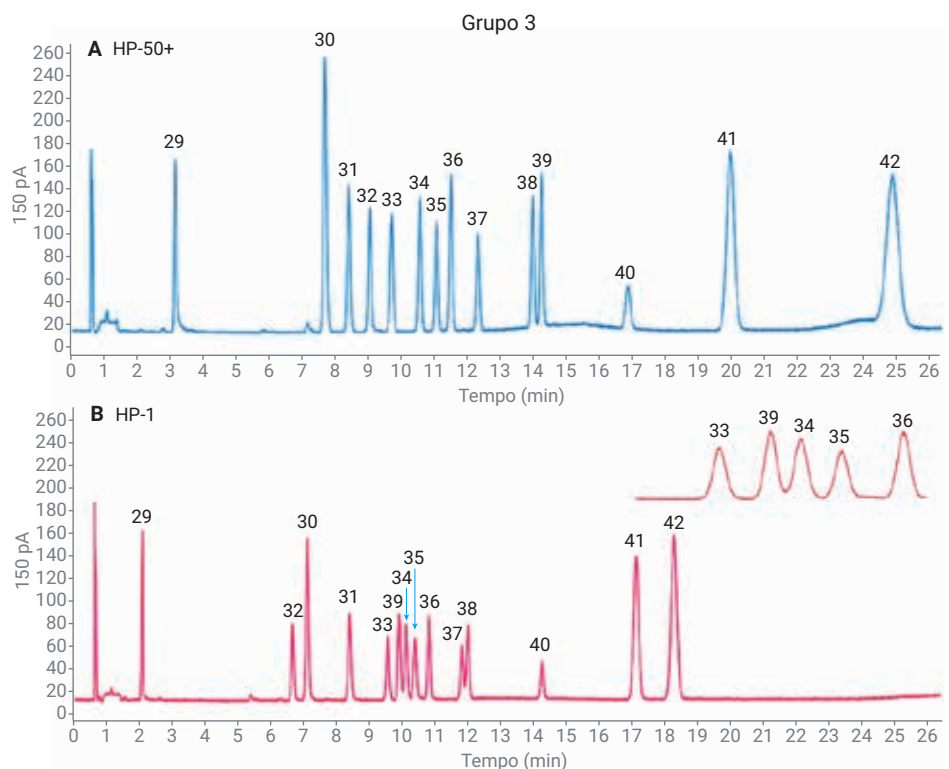
Os padrões de calibração de matrizes combinadas e as amostras de CQ com adição foram preparadas pela adição de soluções padrão apropriadas ao branco de matriz. Para os 44 compostos analisados, a variação de linearidade ficou entre 0,05 e 0,5 mg/kg. Para os outros compostos, como foxima, fosmete, triclorform, pirazofóos, e assim por diante, que têm fator de resposta baixo, a variação de linearidade foi de 0,2 a 2 mg/kg. A Tabela 2 mostra os detalhes. A linearidade entre a variação estudada resultou em valores de  $R^2 > 0,992$  para todos os pesticidas organofosforados. A maioria deles tinha valores de  $R^2$  acima de 0,999. A Tabela 2 lista o coeficiente de correlação para cada pesticida em uma coluna HP-50+.

As avaliações de repetibilidade em três níveis (baixo, médio e alto) foram obtidas para todos os compostos na matriz de maçã. Para a maioria dos compostos, o nível baixo foi de 0,05 mg/kg, o nível médio foi de 0,1 mg/kg e o nível alto foi de 0,5 mg/kg. Para os compostos com valor de resposta baixo, os níveis baixo, médio e alto foram de 0,2, 0,4 e 2 mg/kg, exceto para naled e fosfamidona. A Tabela 2 mostra que os desvios padrão relativos da área foram menores que 5% para todos os compostos, o que demonstrou a precisão, a exatidão e o desempenho estável deste sistema.

A razão sinal-ruído (S/N) foi usada para calcular o limite de detecção do método (MDL). Foi usada uma concentração do menor nível de calibração para testar o limite de detecção do método (MDL) e os valores para todos os compostos estão listados na Tabela 2.

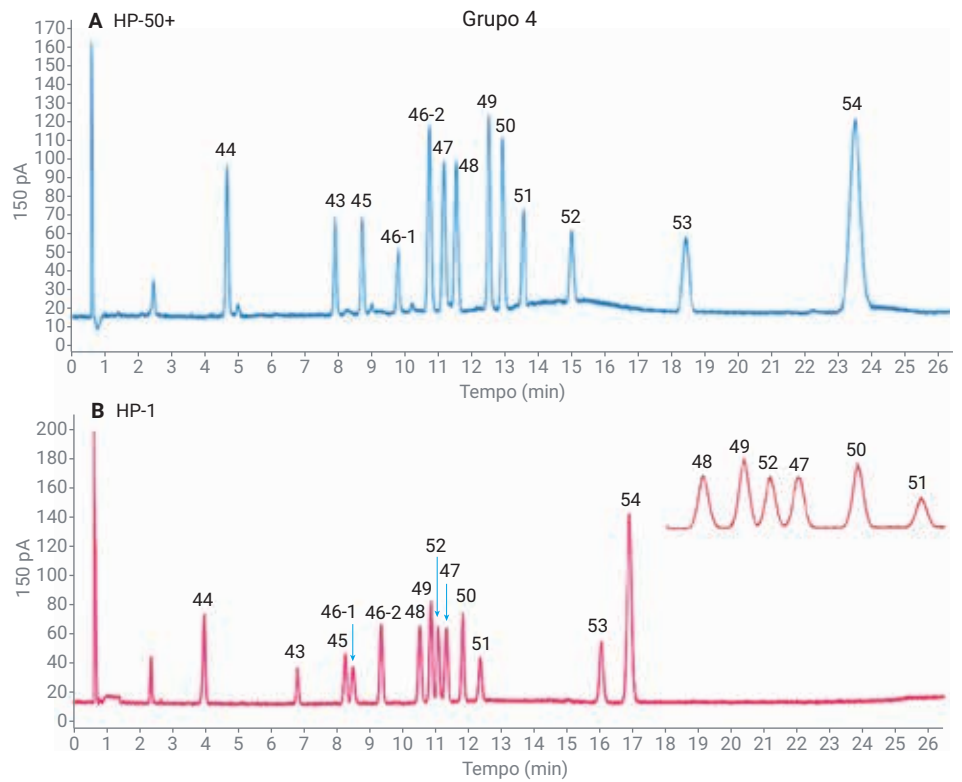


**Figura 5.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organofosforado do grupo 2 (cerca de 0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilares HP-50+ e HP-1.

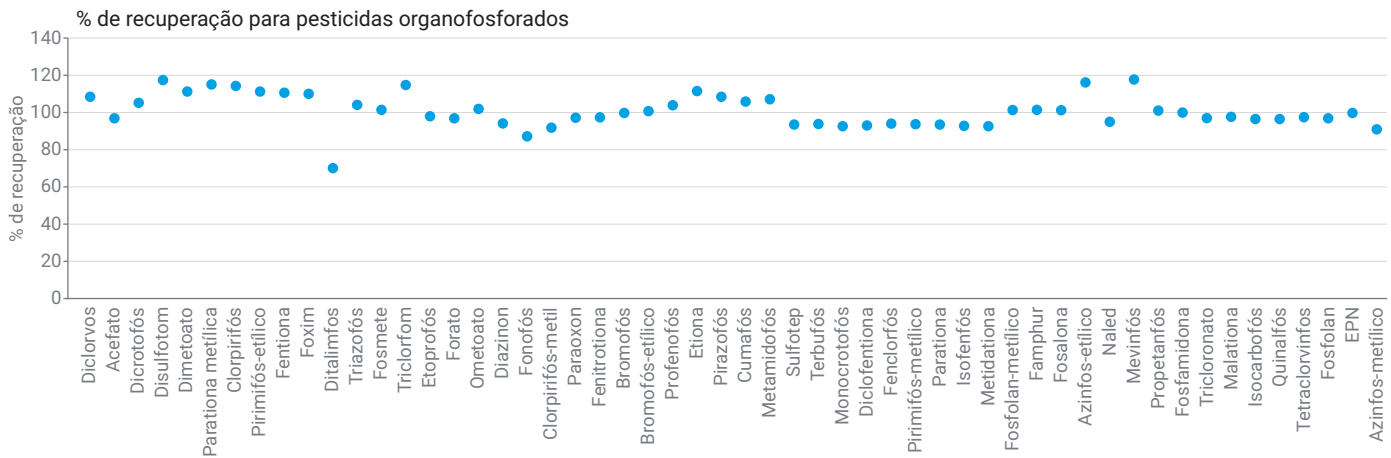


**Figura 6.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organofosforado do grupo 3 (cerca de 0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilares HP-50+ e HP-1.

Conforme descrito na seção Preparo de amostras, as amostras de CQ receberam quantidades apropriadas de solução-base produzir amostras de CQ com concentração quantitativa de 0,1 mg/kg (para os compostos com valor de resposta baixo, como foxima, atingido no nível de 0,4 mg/kg). As recuperações foram determinadas em uma coluna HP-50+ e os resultados para todos os pesticidas organofosforados foram entre 70,4 e 118,2%. A Tabela 2 lista as recuperações para cada pesticida individualmente. A maioria dos compostos, mesmo os compostos polares como acefato e metamidofós, apresentaram bons dados de recuperação devido ao excelente processo de extração e de limpeza do QuEChERS, como mostrado na Figura 8.



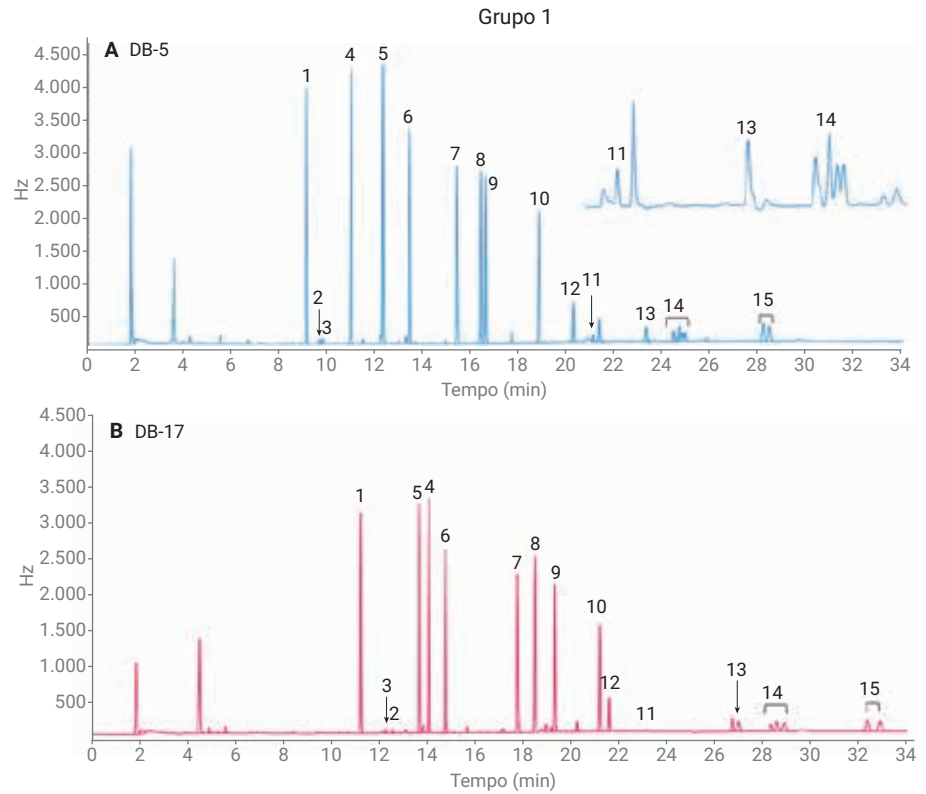
**Figura 7.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organofosforado do grupo 4 (aproximadamente 0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC de capilaridade Agilent HP-50+ e HP-1.



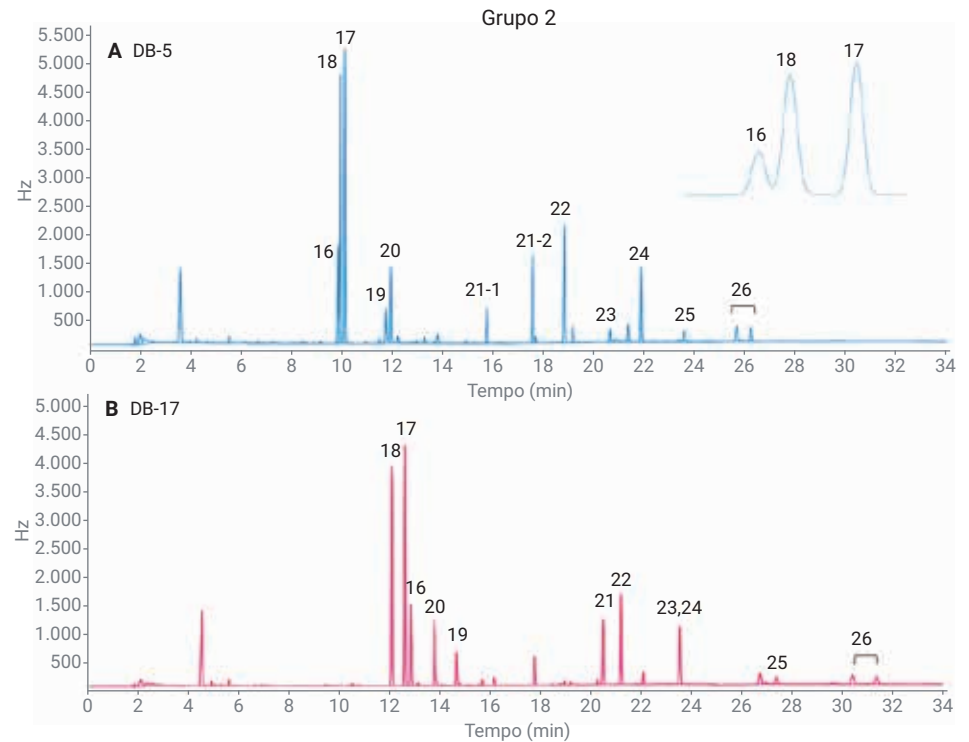
**Figura 8.** Dados de recuperação de pesticidas organofosforados.

### Análise de pesticidas organoclorados

Semelhante à análise de pesticidas organofosforados, a análise primária e confirmatória simultânea de uma injeção única foi realizada usando o sistema de GC com dois ECD para análise de pesticidas organoclorados. Um divisor de duas vias tecnologia de fluxo capilar sem dispositivo make-up foi usado neste sistema. Quarenta e um pesticidas organoclorados foram divididos em três grupos. As Figuras de 9 a 11 ilustram as análises dos grupos 1, 2 e 3 de misturas de pesticidas organoclorados nas colunas DB-5+ e DB-17.

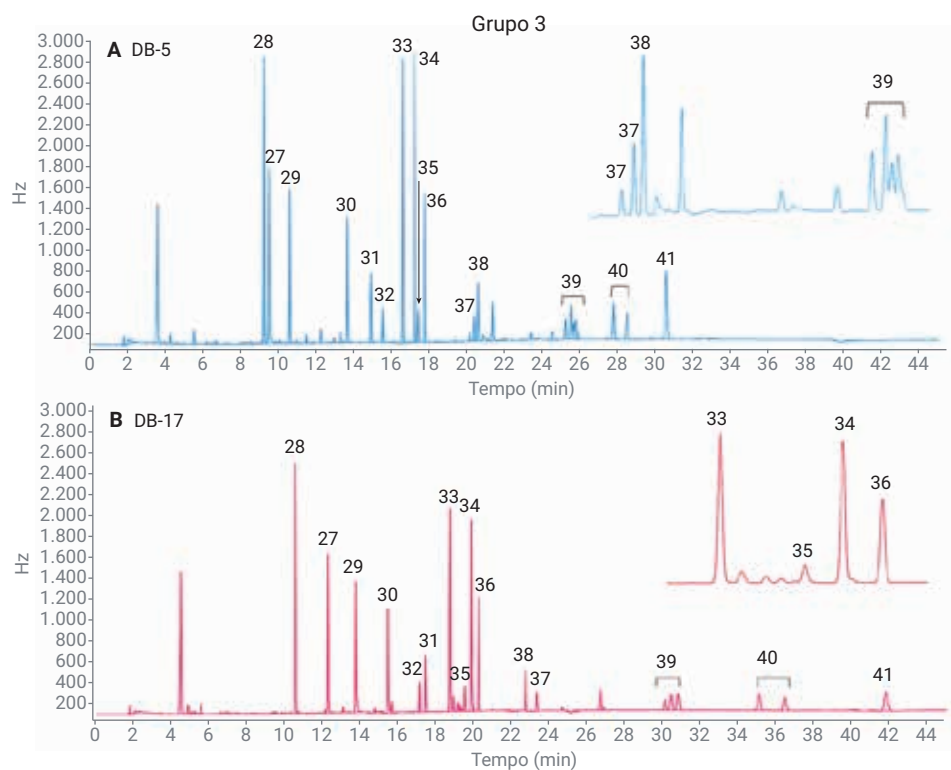


**Figura 9.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organoclorado do grupo 1 (0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilares DB-5+ e DB-17.

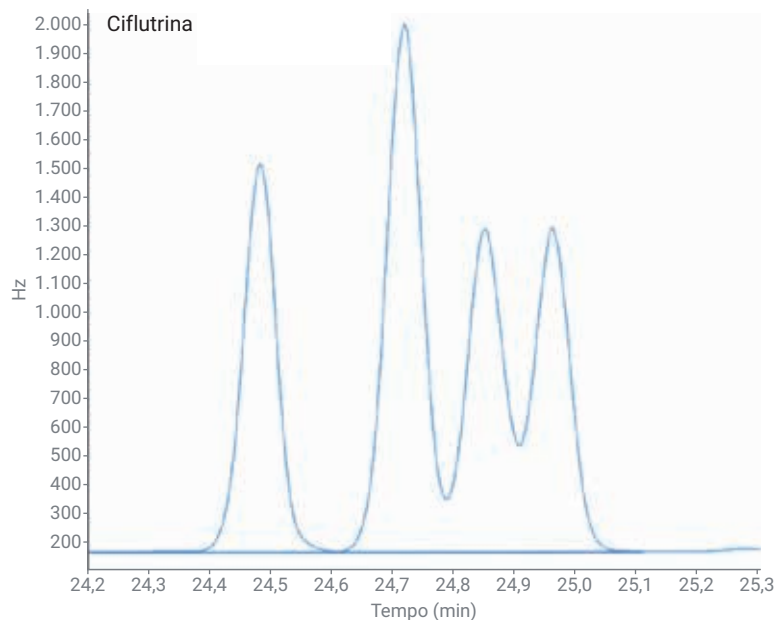


**Figura 10.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organoclorado do grupo 2 (0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilares DB-5+ e DB-17.

Para as análises de pesticidas organoclorados, alguns compostos, como ciflutrona e cipermetrina, têm isômeros. Os tempos de retenção destes isômeros foram próximos e foi difícil atingir a separação da linha de base, como mostrado na Figura 12. Para esses compostos, a configuração dos parâmetros de integração foi especialmente importante. Como os padrões comprados do fornecedor também eram misturas de isômeros e nenhum outro composto eluiu entre os isômeros, tais isômeros foram integrados como um pico para a análise quantitativa. A Figura 13 mostra que, no software OpenLab CDS 2.3, a função soma da área (Area Sum) pode ajudar a integrar os isômeros.



**Figura 11.** Cromatogramas de solução padrão de pesticida organoclorado do grupo 3 (0,1 mg/kg) em um sistema de coluna dupla usando colunas de GC capilares Agilent DB-5+ e DB-17.



**Figura 12.** Cromatograma de isômeros de ciflutrina usando a função Soma de área (Area Sum) para integração.

Os padrões de calibração de matrizes combinadas e as amostras de CQ com adição foram preparadas pela adição de soluções padrão apropriadas ao branco de matriz. A concentração de adição para padrões de calibração foi entre 0,05 e 0,5 mg/kg na matriz de maçã. Os dados foram processados com o software OpenLab CDS 2.3. A Tabela 3 mostra os resultados em uma coluna DB-5, com os valores de  $R^2 > 0,991$  para todos os pesticidas organoclorados. Os valores do desvio padrão relativo (RSD) da área para as oitos réplicas nos três níveis ficaram abaixo de 4% com RSD típico abaixo de 2%. Comparado ao método NY/T 761, o procedimento otimizado de extração e limpeza foi validado pela execução das amostras adicionadas no nível de 0,1 mg/kg. Recuperações aceitáveis foram atingidas para a maioria dos analitos. As recuperações foram entre 77,3 e 118,6%. A Tabela 3 também mostra os resultados do limite de detecção do método (MDL) para os 41 compostos. S/N foi usado para os cálculos de MDL. Os resultados foram melhores do que os resultados de referência do 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. Tabela de integração para isômeros de ciflutrina.

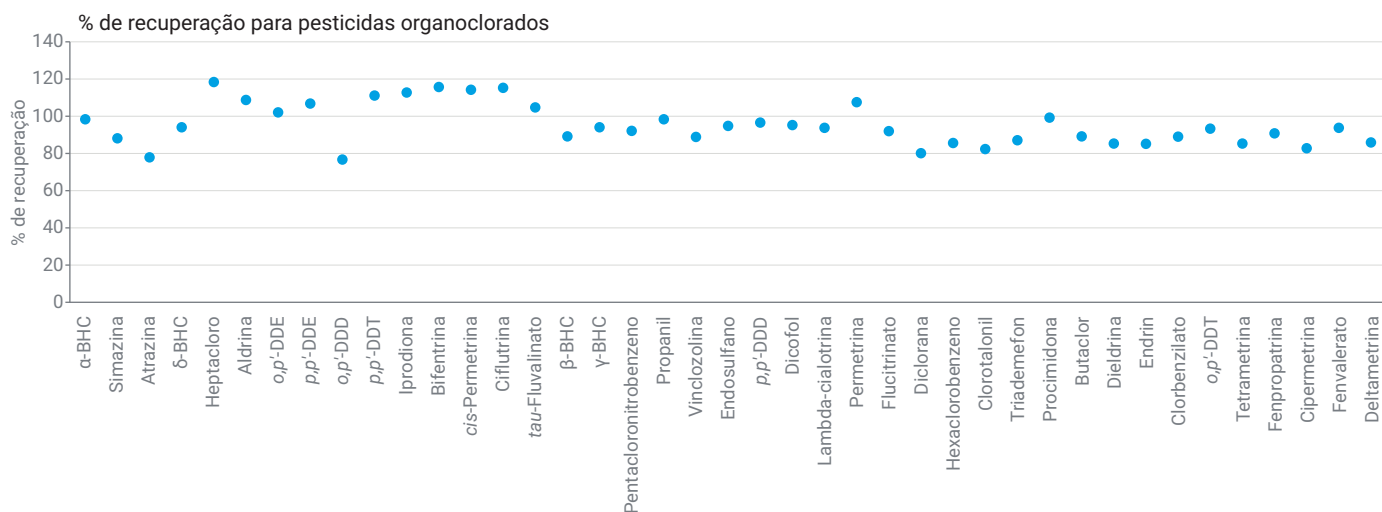


Figura 14. Dados de recuperação de pesticidas organoclorados.

## Conclusão

Um sistema de GC 8890 Agilent configurado com quatro detectores (dois FDPs e dois ECDs) foi usado para detectar pesticidas organofosforados e organoclorados em frutas, verduras e legumes. A divisão das amostras em duas colunas diferentes e depois em dois detectores facilitou a seletividade, a identificação e a confirmação de pesticidas organofosforados e pesticidas organoclorados de injeções únicas de cada extrato, aumentando a produtividade do laboratório.

Esta nota de aplicação demonstra a excelente sensibilidade, repetibilidade da área, formato do pico e resolução para os pesticidas organofosforados e organoclorados, o que mostra que este sistema de quatro detectores é uma plataforma ideal para o método NY/T 761-2008.

## Referências

1. Norma nacional chinesa NY/T 761-2008. Determinação de resíduos organofosforados, organoclorados, piretroide e carbamato em frutas, legumes e verduras.
2. Norma nacional chinesa GB/T 19648-2006. Determinação de 500 pesticidas e resíduos metabólitos em frutas, verduras, legumes e verduras, método de cromatografia gasosa/espectrometria de massas.
3. Norma nacional chinesa de segurança alimentar GB 23200.113-2018. Determinação de 208 pesticidas e resíduos metabólitos em alimentos de origem vegetal, método de cromatografia gasosa/espectrometria de massas em tandem.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Impresso nos EUA, 26 de agosto de 2019  
5994-1215PTBR