



VARIAN

Скрининг и количественное определение следовых количеств пестицидов в пищевых продуктах методом тандемной масс-спектрометрии ГХ-МСМС и ВЭЖХ-МСМС



Разработка быстрого, эффективного и, главное, стандартизированного подхода к выделению пестицидов из пищевых продуктов и продовольственного сырья с последующей идентификацией компонентов и их количественным определением является достаточно сложной из-за следующих проблем:

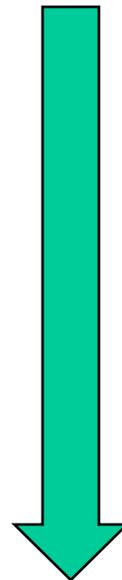
- Весьма низкий предел обнаружения для большинства пестицидов, регламентированный современными нормативными документами
- Широкий спектр исследуемых веществ и типов исследуемых пищевых продуктов и продовольственного сырья
- Необходимость быстрого получения результата
- Жесткий контроль качества анализов и полученных результатов



- ❑ **Q**uick: экстракция 8 образцов за 30 минут.
- ❑ **E**asy: нет необходимости применения дополнительных способов подготовки и очистки, что уменьшает риск ошибки.
- ❑ **C**heap: коммерческая доступность и приемлемая цена расходных материалов, снижение трудовых затрат.
- ❑ **E**ffective: высокая степень извлечения для широкого спектра пестицидов.
- ❑ **R**ugged: простота метода обеспечивает высокую надежность и воспроизводимость.
- ❑ **S**afe: уменьшение количества применяемых органических растворителей.

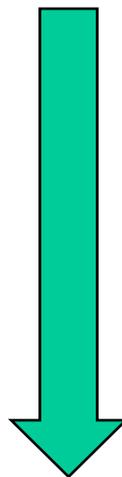


Гомогенизируют пробу при низкой температуре.



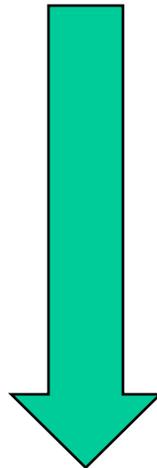


10 г пробы помещаются в 50-и мл тефлоновую пробирку с ацетонитрилом, NaCl и внутренним стандартом. Хорошо перемешивают. Центрифугируют 1 минуту.





Переносят 15 мл жидкости над осадком в тefлоновую пробирку. Добавляют $MgSO_4$ и Bondesil PSA, хорошо перемешивают 20 секунд и центрифугируют.



Полученный экстракт
инжектируется в ГХ-
МСМС и ВЭЖХ-МСМС.

Необходимы
высокоселективные
квадрупольные приборы
с возможностью
тандемной масс-
спектрометрии





VARIAN

Метод QuEChERS

- Было до того...



Стало после...





VARIAN

Метод жидкостно-жидкостной экстракции на твердой фазе



Картриджи Chem Elut (SLE) позволяют проводить пробоподготовку для идентификации и количественного определения более 100 наименований пестицидов на уровне 0.01 мг/кг в пищевых продуктах и продовольственном сырье.



VARIAN

Метод жидкостно-жидкостной экстракции на твердой фазе

Добавить воды к 5 или 10 г (в зависимости от того высушенная или сырая проба) до общего объема 10 мл.



Гомогенизировать с 20 мл метанола, при необходимости отфильтровать или центрифугировать



Добавить раствор NaCl и нанести аликвоту на картридж ChemElut



Элюировать дихлорметаном, после чего высушить досуха

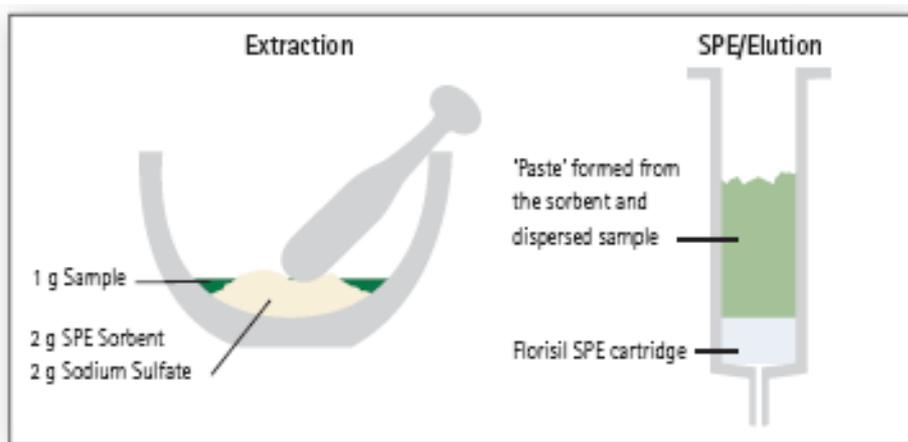


Перерастворить в смеси метанол/вода и отфильтровать через фильтр 0,45 мкм



Анализ методом ГХ/ВЭЖХ/МСМС

Метод MSPD позволяет проводить пробоподготовку твердых и вязких проб пищевых продуктов и продовольственного сырья как с высоким, так и с низким содержанием жира



Гомогенизировать пробу при пониженной температуре

Неполярная фракция



Добавить 2 г сорбента Bondesil NH2 и 2 г б/в Na2SO4.
Растереть в ступке до гомогенной массы



Количественно перенести пробу в картридж BondElut Florisil 12 мл (2 г.)
Элюировать дважды по 5 мл ацетонитрила



Концентрировать элюат до 1 мл



ГХ/МСМС

Полярная фракция



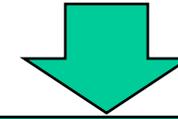
Добавить 2 г сорбента Bondesil C18 и 2 г б/в Na2SO4.
Растереть в ступке до гомогенной массы



Количественно перенести пробу в картридж BondElut Florisil 12 мл (2 г.)
Элюировать дважды по 5 мл ацетонитрила



Концентрировать элюат до 1 мл



ВЭЖХ/МСМС



Масс-спектрометры серии 200-MS позволяют менять режимы анализа во время сбора хроматограммы, а также работать в режиме альтернативной ионизации, при котором каждый следующий скан снимется в режиме электронного удара и ПХИ.

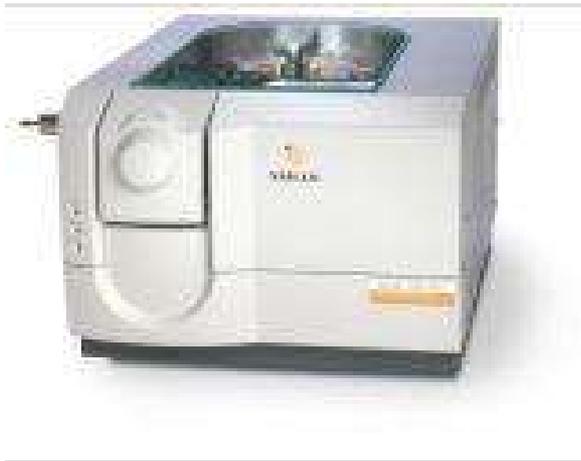
Приборы идеальны для проведения рутинного следового анализа и скрининга неизвестных проб на присутствие интересующих термически стойких соединений (совместимых с газохроматографическим анализом).

Прибор позволяет работать в трех режимах ионизации, включая внутреннюю, внешнюю и уникальную "гибридную" конфигурацию (сочетающую оба варианта). ХМС Varian 240-MS обладает расширенным масс-спектральным диапазоном до 1000 а.е.м. и поставляется с инертными электродами.

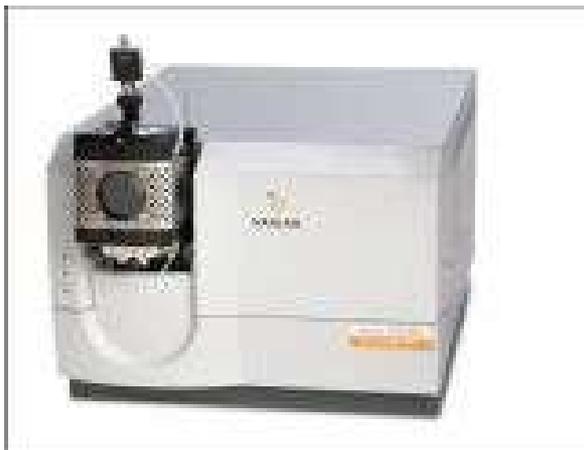


Масс-спектрометр 500-MS может оснащаться интерфейсами ESI и APCI и поддерживает все режимы tandemной масс-спектрометрии, типичные для "ионных ловушек". Прибор обладает возможностью быстрой (200 мкс) смены полярности в ходе анализа, что, в сочетании со скоростью сканирования (на уровне 15000 а.е.м./сек), позволяет легко оптимизировать параметры для оптимального определения аналитов разного типа, присутствующих в пробе.

Спектрометр поставляется с ВЭЖХ ProStar на основе насосов PS 212, оптимизированных для работы в режиме бинарного градиента с малыми потоками. Встроенный диффузионный насос и диверторный кран под центральным компьютерным контролем существенно облегчают калибровку прибор, а также незаменимы при отладке и оптимизации аналитических режимов.



Тройной квадруполь 300-MS обеспечивает пользователей максимальной гибкостью и уникальными техническими возможностями, сочетая их с простотой обслуживания и надежностью работы. Особенности конструкции позволяют пользователю приобрести классическую квадрупольную систему высокого класса, достроив его впоследствии до тройного квадруполя, обеспечивающего работу в режиме тандемной масс-спектрометрии, все более и более становящегося стандартным исследовательским методом для работы со сложными образцами. Такая схема поставок удобна для лабораторий с ограниченным бюджетом, не позволяющим сразу закупить масс-спектрометр в полной комплектации.



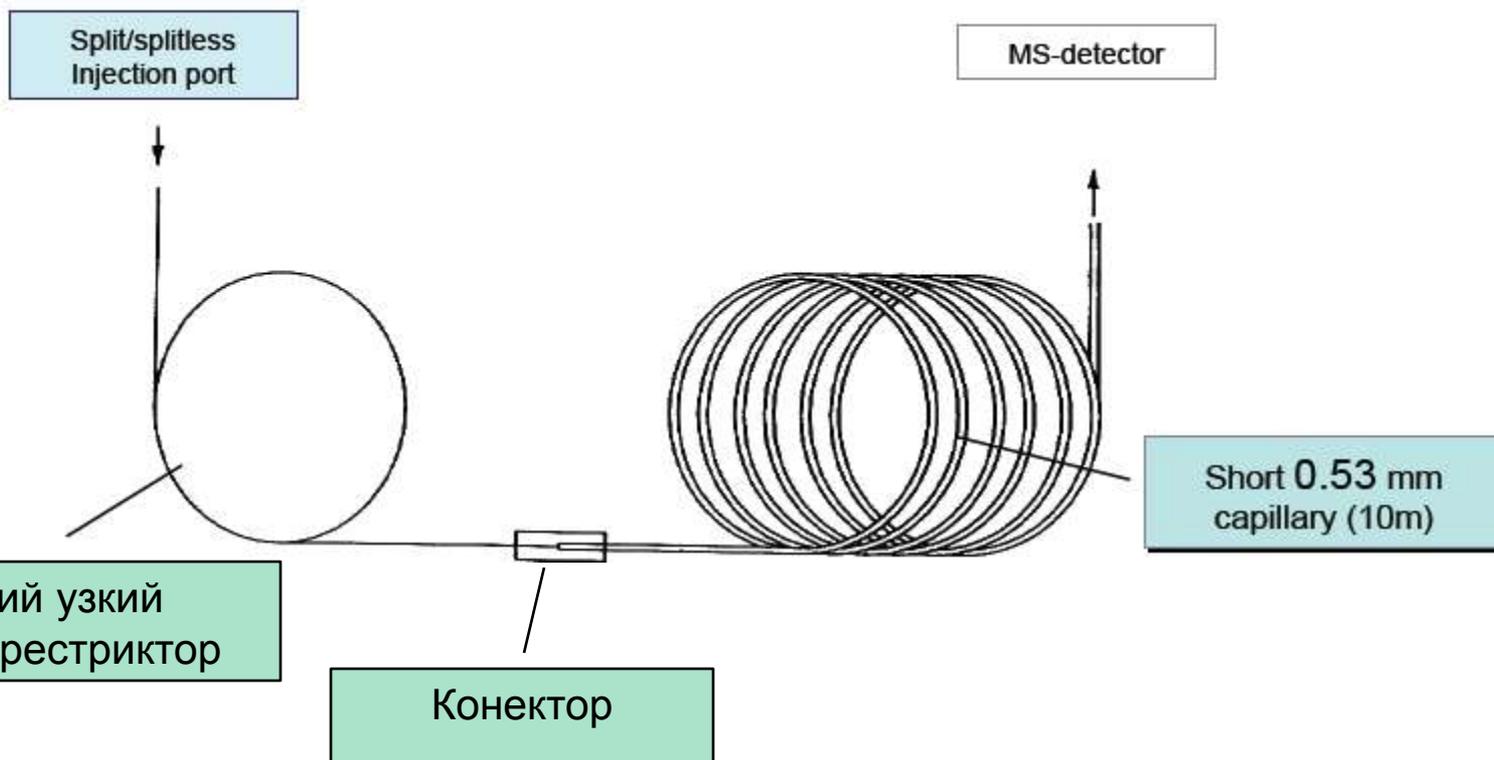
ВЭЖХ/МС/МС 310-MS, благодаря полностью несоосной схеме и уникальному детектору, обеспечивает максимально возможную селективность и воспроизводимость анализа среди приборов своего уровня. Высокоэффективная аргонная диссоциация в Q2 позволяет получать хорошо фрагментированные дочерние спектры от самых стойких соединений.



Основной прибор серии 300-MS. Единственная модель с возможностью работы в перестраиваемых режимах ГХ/МС и ВЭЖХ/МС. Пользователь имеет возможность приобрести прибор в вариантах:

- › 320-MS ГХ/МС
- › 320-MS ВЭЖХ/МС
- › Комбинированный вариант 320-MS ГХ/ВЭЖХ/МС

Каждый из выбранных вариантов может перестраиваться (в том числе и в лаборатории пользователя) альтернативным интерфейсом. Переход от режимов ГХ/МС к ВЭЖХ/МС упрощен и осуществляется пользователем оборудования без дополнительных приспособлений.





VARIAN

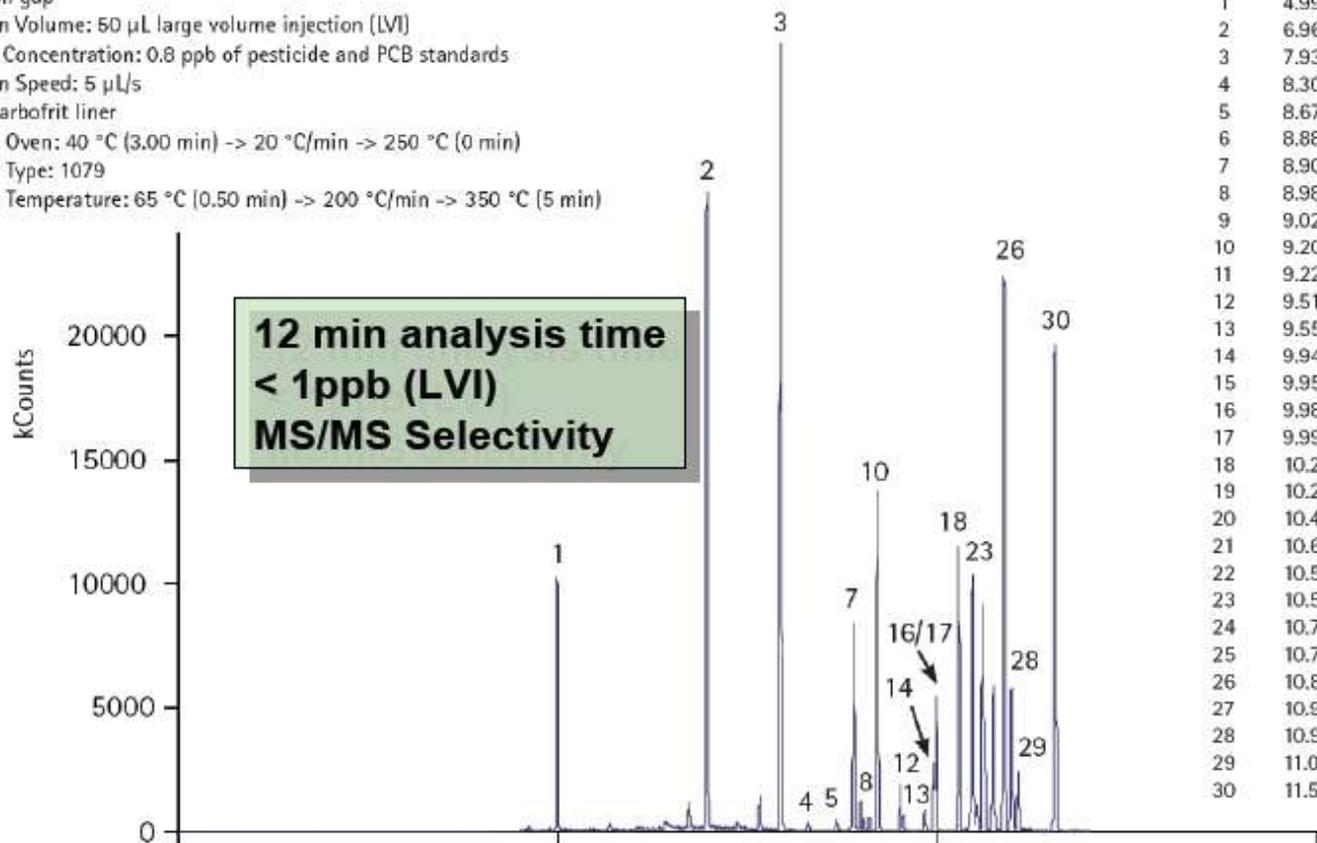
Технология быстрой масс-спектрометрии (Rapid-MS)

Conditions

Column: VF Rapid-MS pesticide column (pn: CP8138) with a 2.5 m x 0.53 mm retention gap
 Injection Volume: 50 µL large volume injection (LVI)
 Sample Concentration: 0.8 ppb of pesticide and PCB standards
 Injection Speed: 5 µL/s
 Liner: Carbofrit liner
 Column Oven: 40 °C (3.00 min) -> 20 °C/min -> 250 °C (0 min)
 Injector Type: 1079
 Injector Temperature: 65 °C (0.50 min) -> 200 °C/min -> 350 °C (5 min)

Peak Identification

Peak	RT	Peak Name
1	4.99	hexachloorbutadiene
2	6.96	pentachloorbenzene
3	7.93	hexachloorbenzene
4	8.30	a-HCH
5	8.67	b-HCH
6	8.88	c-HCH
7	8.90	PCB28
8	8.98	heptachlor
9	9.02	d-HCH
10	9.20	PCB52
11	9.22	aldrin
12	9.51	telodrin
13	9.55	isodrin
14	9.94	opDDE
15	9.95	cis-heptachloorepoxid
16	9.98	PCB101
17	9.99	trans-heptachloorepo:
18	10.28	ppDDE
19	10.28	alfa-endosulfan
20	10.46	opDDD
21	10.62	opDDT
22	10.52	dieldrin
23	10.59	PCB118
24	10.71	endrin
25	10.73	PCB138
26	10.87	ppDDD
27	10.97	beta-endosulfan
28	10.98	PCB153
29	11.06	ppDDT
30	11.54	PCB180

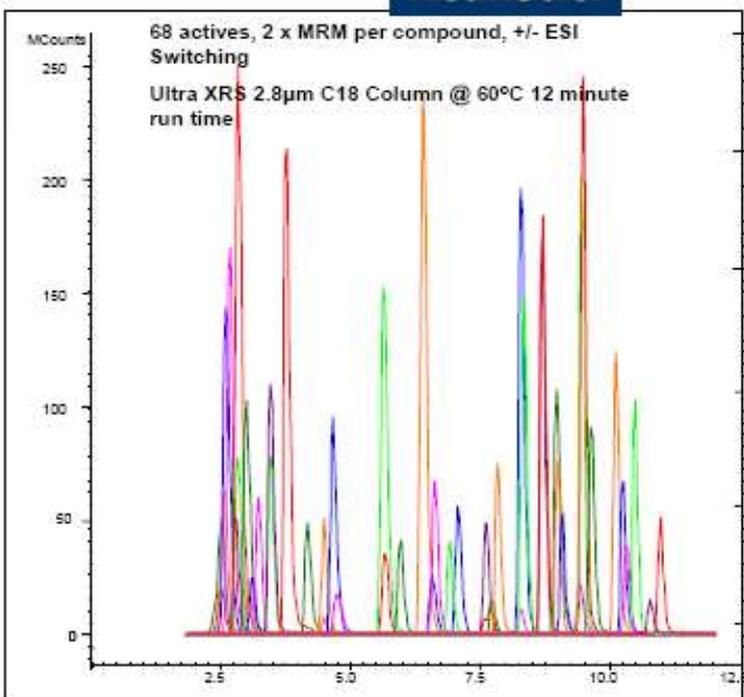




VARIAN

Быстрая ВЭЖХ/МСМС

Realistic!



Это – не режим UPLC!

Работа в режиме быстрой ВЭЖХ не требует специального оборудования. Все, что требуется для перехода в этот режим – специальная колонка с размером частиц 2.8 мкм. и длиной 50 мм. Анализ происходит при температуре 60 градусов.



VARIAN

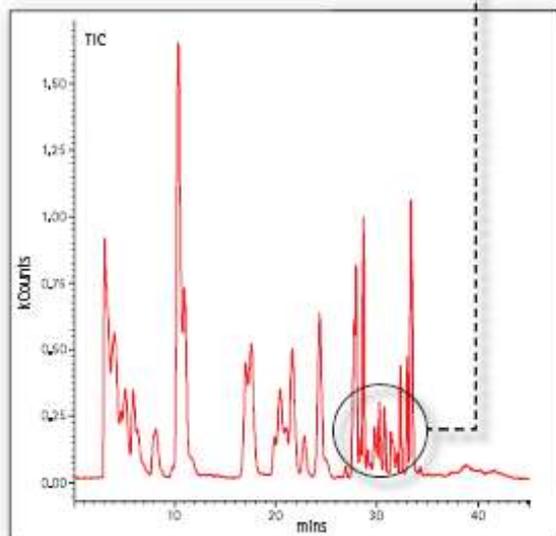
Пестициды, определяемые методом ВЭЖХ/МСМС

1-Naphthalenacetic acid	Cyazofamid	Imazaquin	Pyrazolynate
4-Chlorophenoxyacetic acid	Cyclanilide	Imidacloprid	Pyriftalid
Abamectin	Cyflufenamid	Indoxacarb	Quizalofop-ethyl
Acifluorfen	Dichlorprop	loxynil	Simeconazole
Anilofos	Diclosulam	Iprovalicarb	Thiabendazole
Azinphos-methyl	Dimethirimol	Isoxaflutole	Thiacloprid
Azamethiphos	Fenoxycarb	Lactofen	Thiamethoxam
Benzofenap	Ferimzone (E)	MCPB	Thidiazuron
Bromoxynil	Ferimzone(Z)	Mecoprop (MCP)	Thifensulfuron
Butafenacil	Florasuram	Mecoprop (MCP-P)	Tralkoxydim (1)
Chloridazon	Flumetsulam	Methoxyfenozide	Tralkoxydim (2)
Chromafennozide	Fluroxypyr	Milbemectin A3	Triclopyr
Clomeprop	Fomesafen	Milbemectin A4	Tridemorph (1)
Clonquintocet-mexyl	Forchlorfenuron	Naproanilide	Tridemorph (2)
Cloprop	Furathiocarb	Oryzalin	Triflusulfuron-methyl
Cloransulam-methyl	Gibberellin	Oxycarboxin	Triticonazole
Clothianidin	Haloxypop	Phenmedipham	



VARIAN

Хроматограмма экстракта шпината



Extract of spinach matrix fortified with 80 pesticides at 100 µg/kg using the QuEChERS method.

LC/MS/MS Conditions:

Detector: Varian 320-MS Triple Quadrupole Mass Spectrometer

Interface: Electrospray Ionization, +/- Ion Mode

Nebulizer Gas: Nitrogen

Collision Gas: Argon

Pumps: Varian 212 Solvent Delivery Module

Injection: Varian ProStar™ 410 Autosampler

Column: Polaris™ 3 µm C18 150 x 2 mm (P/N: A2001150x020) at 40 °C

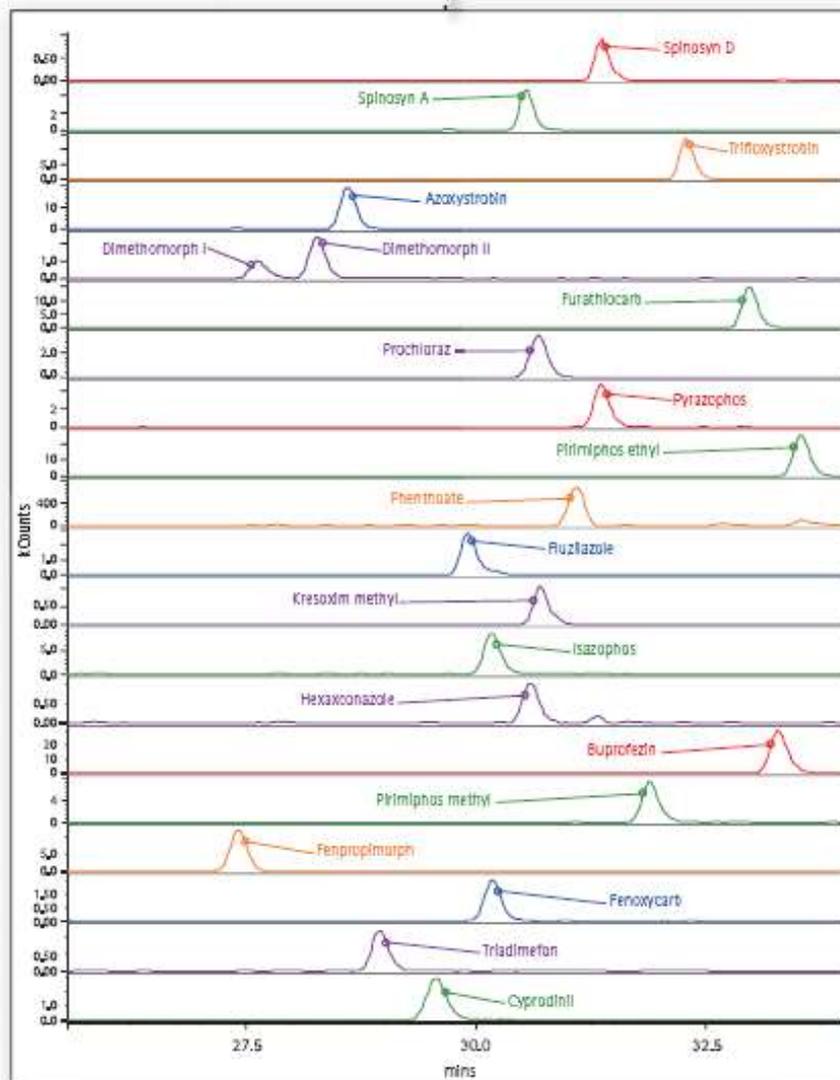
Flow Rate: 200 µL/minute

Injection Volume: 50 µL Partial Loop Fill

Eluting Solvents:

Solvent A: 5 mM Ammonium Formate - in 0.1% Formic Acid w/v

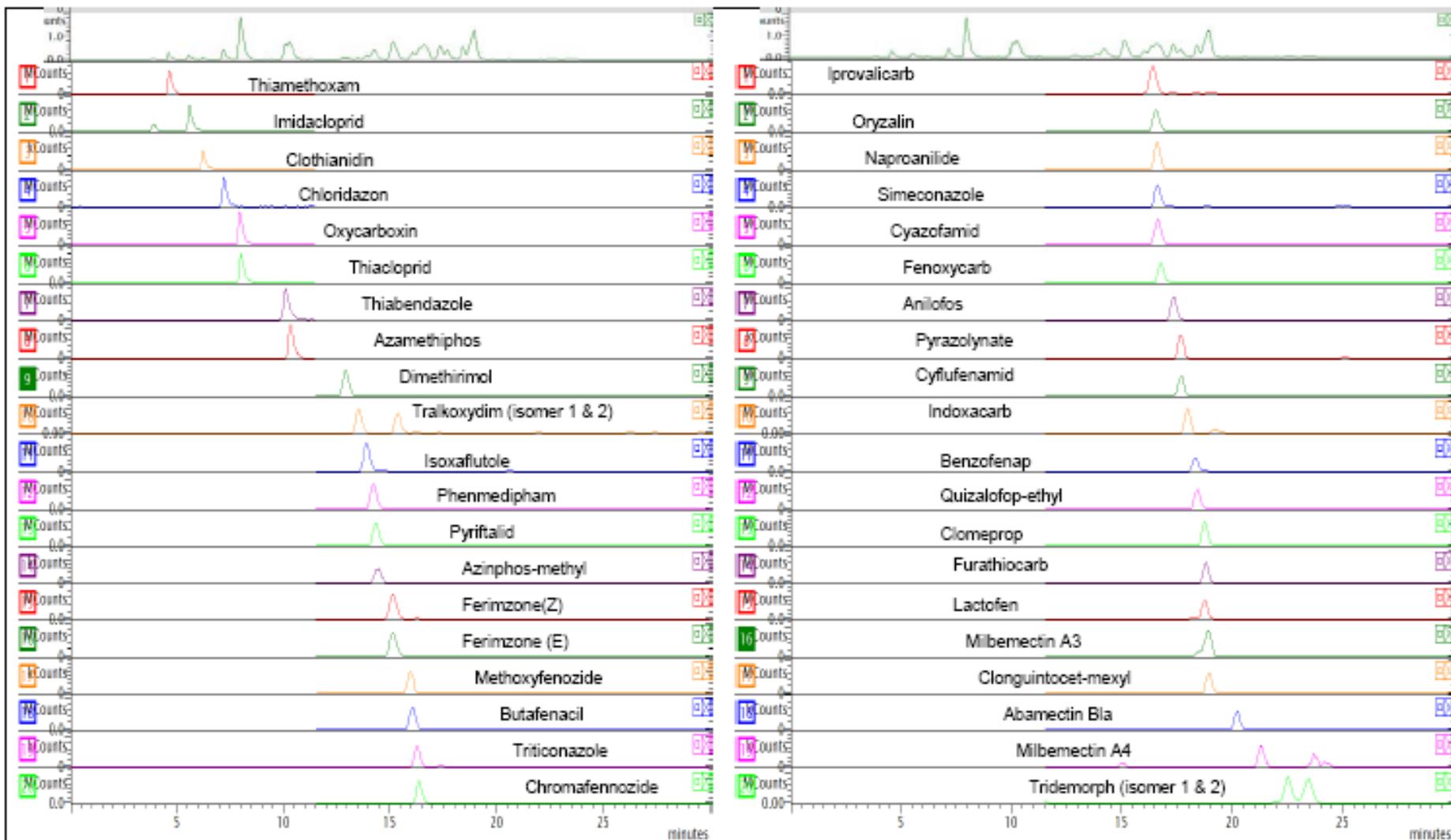
Solvent B: Acetonitrile: Methanol, 3:1 v/v





VARIAN

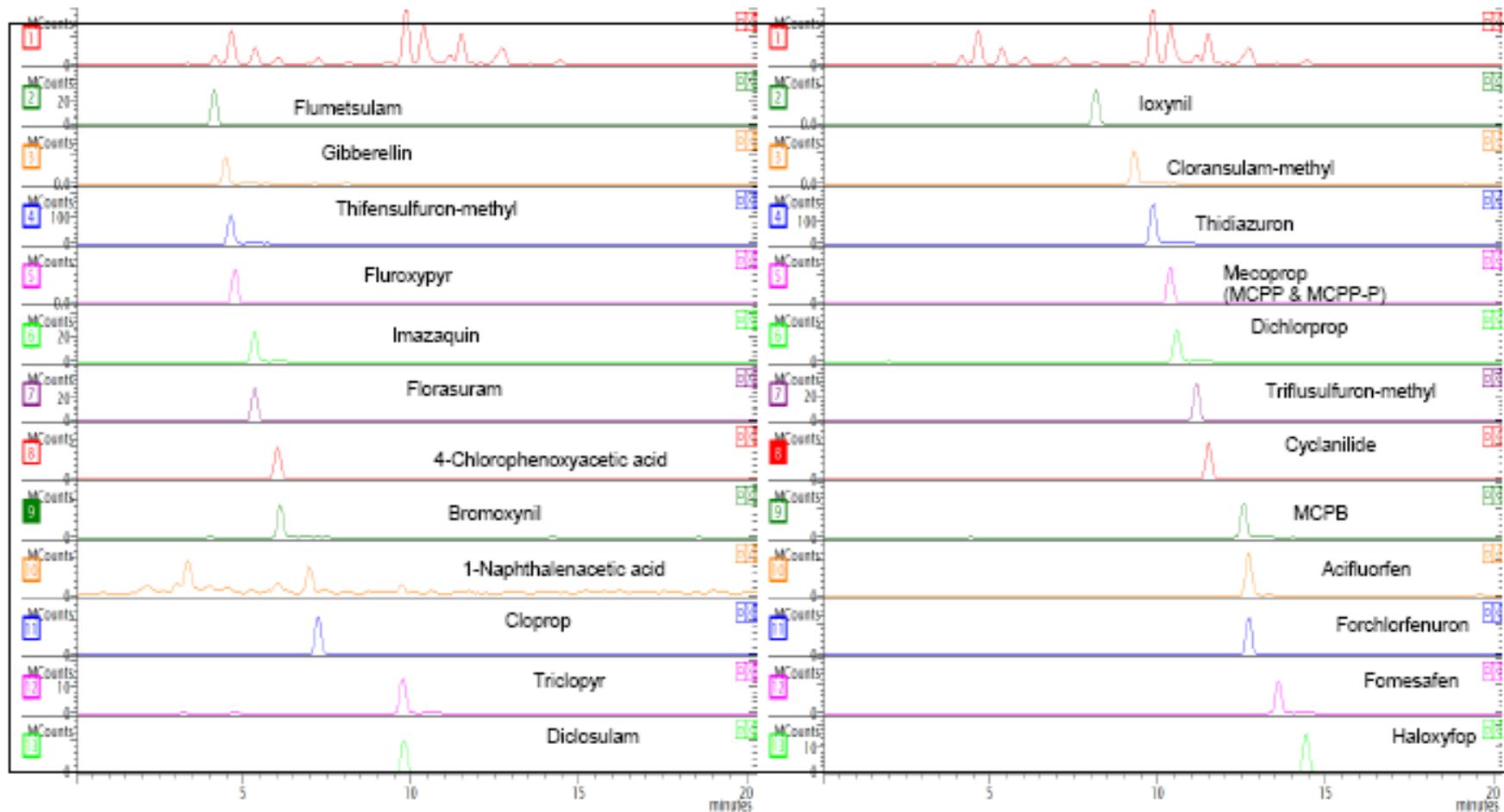
Хроматограмма 42 пестицидов в томатах (100 ppb) ВЭЖХ/МСМС





VARIAN

Хроматограмма 25 пестицидов в лимоне (100 ppb) ВЭЖХ/МСМС

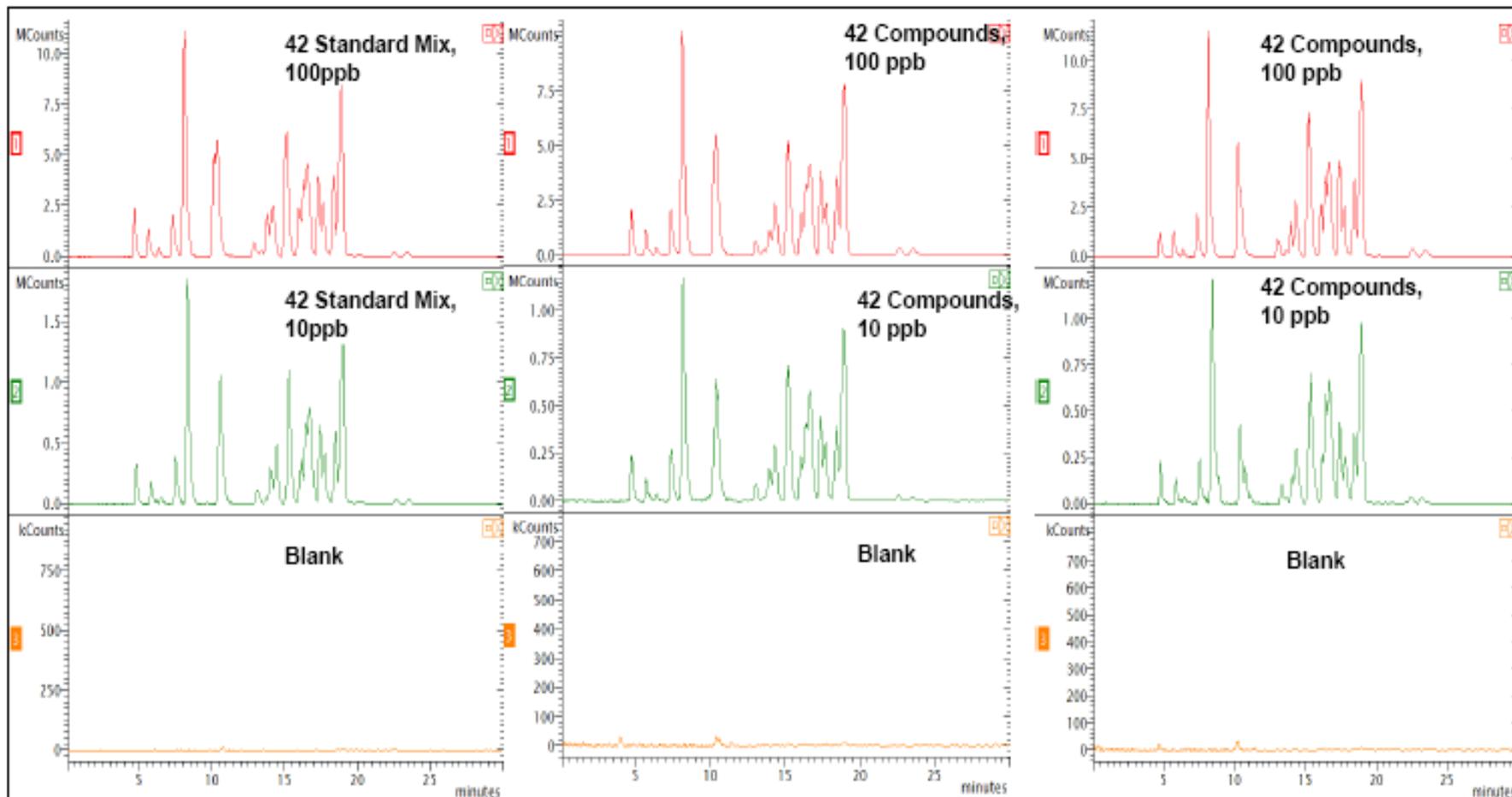


Сравнение хроматограмм стандартных образцов и образцов в матрице

Standard

Tomato

Lemon





VARIAN

Линейность калибровки по некоторым пестицидам

Clomeprop

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: 1/n²

Resp. Fact. RSD: 24.13%, Coeff. Det.(r²): 0.997847

$$y = +2.4517e+5x + 1.8533e+7$$

Tralkoxydim (isomer 2)

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: 1/n²

Resp. Fact. RSD: 18.51%, Coeff. Det.(r²): 0.999531

$$y = +1.3386e+5x - 4.3776e+6$$

Acifluorfen

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: 1/X

Resp. Fact. RSD: 36.13%, Coeff. Det.(r²): 0.999469

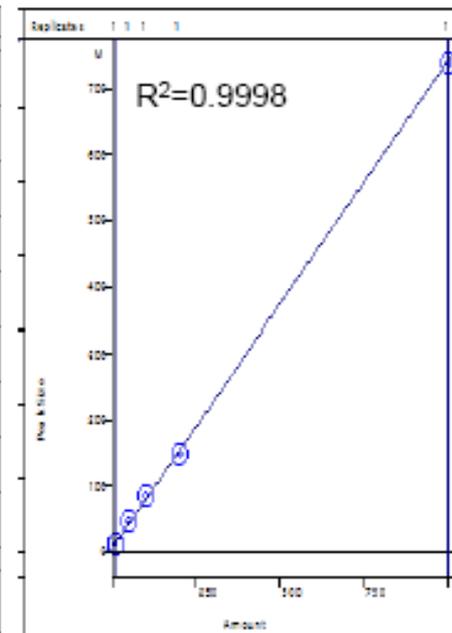
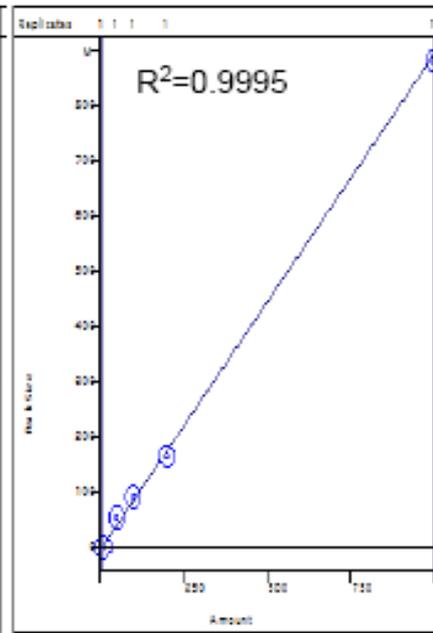
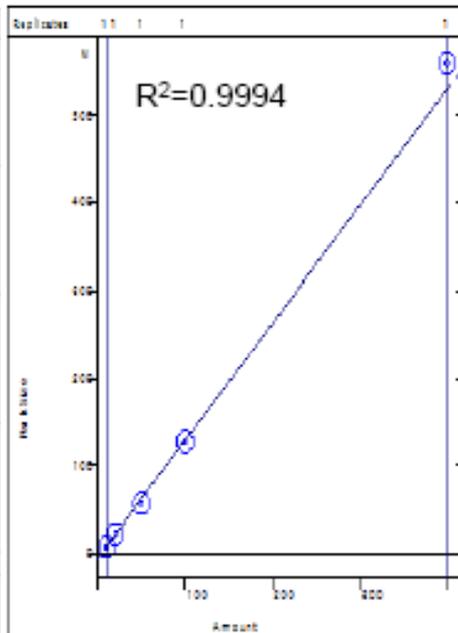
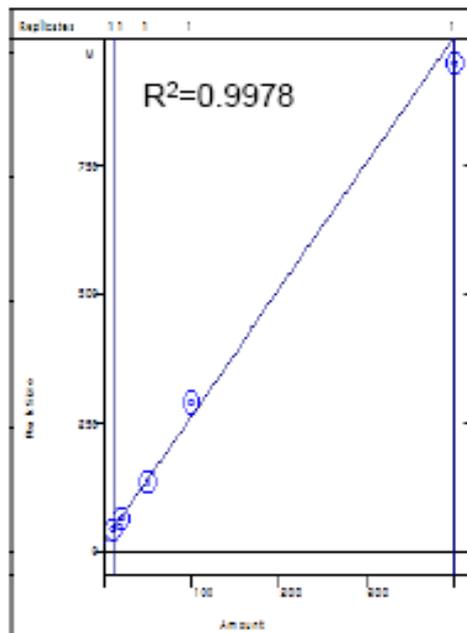
$$y = +8.9710e+3x - 1.6431e+6$$

Toxynil

Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: 1/X

Resp. Fact. RSD: 22.52%, Coeff. Det.(r²): 0.999817

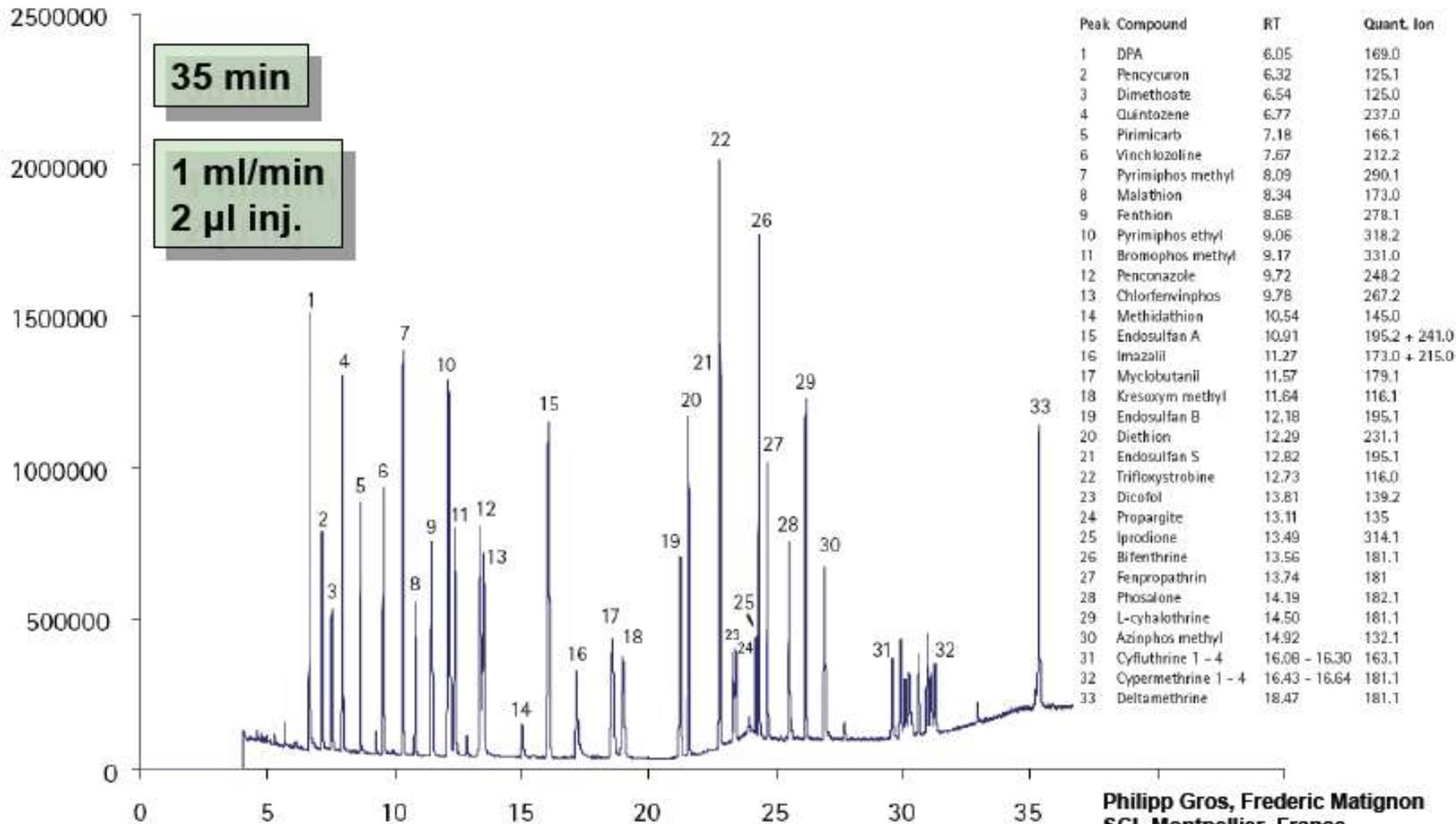
$$y = +7.3775e+5x + 6.1533e+6$$





VARIAN

Анализ методом ГХ/МС



Philipp Gros, Frederic Matignon
SCL Montpellier, France



VARIAN

Линейность калибровки по масс-фрагментограмма метамидофоса (А) и триадиметиона (Б)

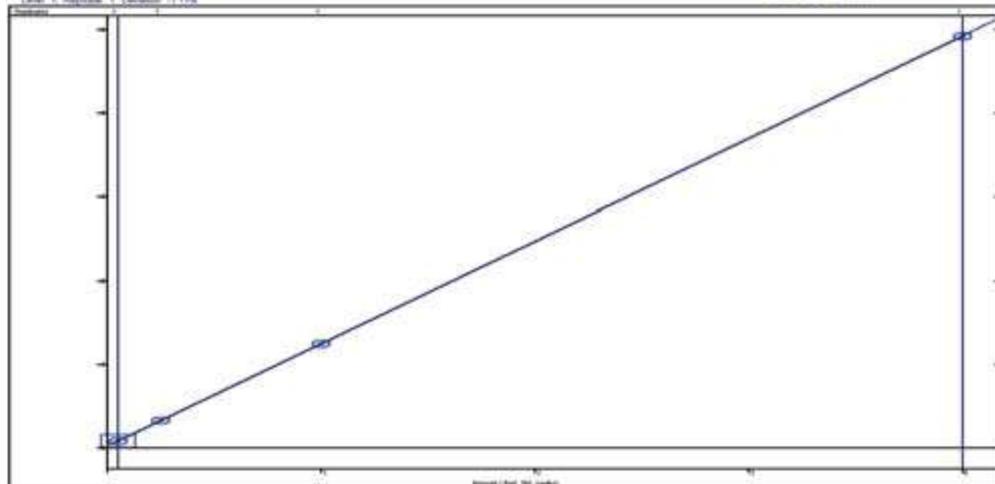
Calibration Curve Report

File: g:\msdchem\application\methodes\lms\all\kcal\kcal01.qm vsm vsmr.mh
Default: 1200 Mass Spec, Address: 42

Curve Fit Linear, Origin ignored, Weight None
 $y = +1.225131x + 0.0223760$
Level: 6, Repeats: 1, Deviation: 1.11%

Metamidophos

Resp. Fact. RSD: 16.07%
Clamp. CM.UCZ: 0.000000



А

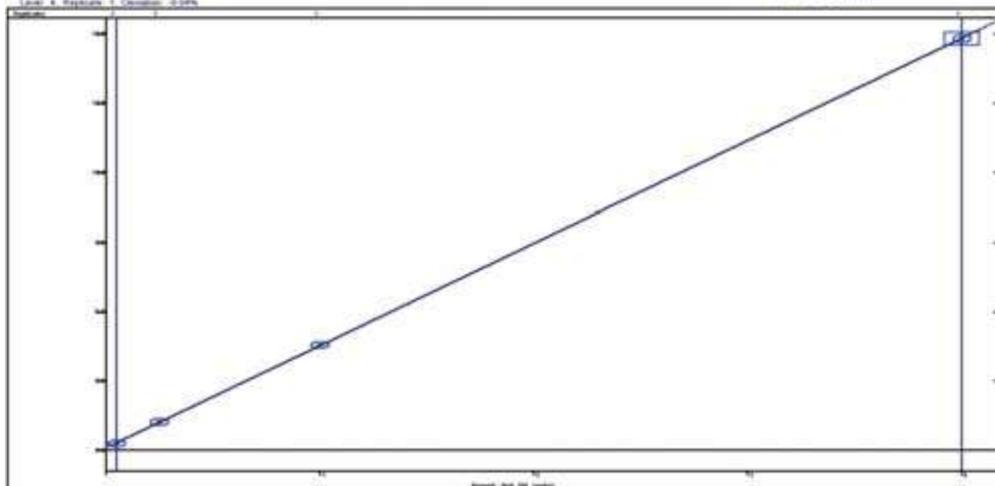
Calibration Curve Report

File: g:\msdchem\application\methodes\lms\all\kcal\kcal01.qm vsm vsmr.mh
Default: 1200 Mass Spec, Address: 42

Curve Fit Linear, Origin ignored, Weight None
 $y = +1.888230x + 0.385987$
Level: 6, Repeats: 1, Deviation: 0.54%

Triadimefon

Resp. Fact. RSD: 11.80%
Clamp. CM.UCZ: 0.000000



Б



VARIAN

Данные анализа 32 пестицидов в различных матрицах

Active Substance	Pesticide Class	LC MSMS				GCMSMS				Tomato		Orange		Sweet Corn		Spinach		Raisin	
		LC Rt/min	Precursor Ion	Product Ion	Collision Energy /eV	GC Rt/min	Precursor Ion	Product Ion	Collision Energy /eV	Linearity r2	% Recovery (CV)								
Aldicarb	Carbamate	8.76	213.00	116.00	-11					1.00	87 (19.1)	0.95	82 (17.9)	0.99	99 (18.4)	0.94	83 (16.7)	0.96	80 (14.0)
Bos calid (Nicobifen)	Anilide					35.94	342.00	140.00	-20	1.00	106 (12.4)	0.99	118 (15.4)	1.00	129 (13.2)	1.00	96 (5.2)	0.97	116 (6.9)
Buprofezin	Thiadiazinone	28.48	306.00	201.00	-10	27.76	305.00	105.00	-20	0.99	128 (10.4)	1.00	91 (16.2)	1.00	127 (14.5)	1.00	94 (8.9)	1.00	69 (18.8)
Carbendazim	Benzimidazole	3.49	192.00	160.00	-18.5					1.00	90 (18.0)	1.00	94 (13.9)	0.99	87 (19.3)	0.96	92 (17.6)	0.96	87 (19.1)
Clofentazine	Tetrazine	26.87	303.00	138.00	-10					0.99	88 (17.8)	0.96	72 (18.2)	1.00	125 (24.0)	0.97	63 (18.7)	0.99	124 (18.3)
Cymoxanil	Acetamide	4.96	199.00	128.00	-8	12.08	167.00	44.00	-10	1.00	90 (13.5)	0.97	64 (16.0)	0.99	105 (11.1)	0.96	81 (12.5)	1.00	90 (19.6)
Cyprodinil	Pyrimidine	24.25	226.00	93.00	-30.5	23.49	224.00	224.00	-20	1.00	98 (7.3)	0.98	91 (25.0)	1.00	74 (20.4)	0.96	91 (20.8)	0.98	96 (14.9)
Oxydemeton-S-methyl	Organo Phosphorus	3.75	247.00	169.00	-11					0.98	96 (8.8)	0.98	87 (17.6)	1.00	91 (4.1)	0.95	122 (6.6)	0.99	93 (15.0)
Dichlofuanid	N-trihalomethylthio					20.97	224.00	123.00	-20	1.00	68 (27)	0.98	95 (21.5)	1.00	109 (20.3)	0.99	64 (9.9)	0.99	97 (23.4)
Fenhexamid	Anilide	24.40	302.00	97.00	-21	31.40	301.00	97.00	-20	1.00	104 (12.5)	0.99	95 (18.0)	1.00	95 (8.4)	1.00	91 (10.0)	0.99	99 (14.9)
Fenpropathrin	Pyrethroid	30.44	350.00	125.00	-11.5	33.17	265.00	181.00	-50	1.00	102 (14.2)	0.99	105 (12.4)	1.00	97 (23.5)	1.00	89 (1.9)	1.00	92 (10.1)
Hexaconazole	Triazole	25.35	314.00	70.00	-19	26.70	214.00	214.00	-40	1.00	92 (5.9)	0.98	94 (15.9)	1.00	115 (11.0)	1.00	91 (23.7)	1.00	103 (16.9)
Imazalil	Imidazole	18.13	297.00	159.00	-20	26.73	215.00	173.00	-20	0.99	84 (23.7)	0.99	107 (20.6)	1.00	136 (13.1)	0.92	60 (12.4)	0.93	116 (16.3)
Imidacloprid	Neonicotinoid	5.06	256.00	209.00	-14					0.99	89 (13.6)	0.95	77 (7.1)	0.99	83 (15.0)	0.99	91 (9.4)	0.96	66 (16.8)
lambda Cyhalothrin	Pyrethroid					34.10	197.00	141.00	-10	1.00	89 (13.6)	1.00	112 (20.9)	1.00	111 (21.6)	1.00	65 (12.8)	1.00	109 (16.7)
Lindene (HCH - gamma)	Organo Chlorine					15.87	181.00	145.00	-10	1.00	94 (9.5)	1.00	108 (15.8)	1.00	61 (11.6)	1.00	66 (15.9)	1.00	94 (4.9)
Mepanipyrim	Pyrimidine					26.25	223.00	222.00	-40	1.00	106 (7.8)	0.98	100 (2.2)	1.00	113 (10.5)	0.99	93 (16.8)	1.00	97 (20.8)
Methamidophos	Organo Phosphorus	2.88	142.00	94.00	-12.5	6.30	141.00	94.00	-20	1.00	93 (11.9)	1.00	102 (15.8)	1.00	100 (9.2)	1.00	139 (13.7)	0.98	95 (6.7)
Methidathion	Organo Phosphorus					25.15	145.00	85.00	-5	1.00	81 (20.4)	0.99	70 (15.6)	1.00	92 (16.9)	1.00	77 (6.8)	0.97	69 (13.4)
Myclobutanil	Triazole	23.91	289.00	70.00	-15.5	27.60	288.00	179.00	-20	0.98	111 (10.7)	0.99	123 (8.4)	1.00	142 (3.0)	0.99	84 (21.7)	0.99	94 (20.7)
Penconazole	Triazole	25.08	294.00	70.00	-16	23.75	248.00	248.00	-40	1.00	101 (12.0)	0.99	93 (19.0)	1.00	96 (12.2)	1.00	119 (18.2)	0.99	111 (19.9)
Prochloraz	Imidazole	25.35	376.00	308.00	-13.5	35.20	180.00	180.00	-40	1.00	72 (16.0)	0.98	95 (21.3)	0.99	102 (12.8)	0.96	79 (13.1)	1.00	97 (7.2)
Procymidone	Dicaboximide					24.59	283.00	96.00	-20	1.00	109 (12.4)	0.99	117 (5.2)	1.00	119 (7.8)	1.00	92 (4.6)	1.00	108 (19.3)
Propamocarb	Carbamate	2.87	189.00	102.00	-16.5					0.99	91 (20.5)	0.97	70 (18.8)	1.00	81 (15.7)	0.96	92 (11.8)	0.99	73 (12.6)
Pyrimethanil	Pyrimidine	19.15	200.00	107.00	-22.5	16.65	200.00	198.00	-50	0.98	101 (14.7)	0.97	98 (17.3)	0.99	114 (9.9)	0.99	97.7 (12.2)	0.97	111 (9.4)
Spinos ad A	Macrocyclic lactone	25.35	733.00	142.00	-16.5					0.99	100 (17.4)	0.96	99 (21.1)	1.00	100 (16.9)	0.99	98 (13.3)	1.00	101 (11.9)
Spinos ad D	Macrocyclic lactone	26.29	747.00	142.00	-18					0.98	108 (13.8)	0.96	60 (18.5)	0.98	104 (14.2)	0.99	74 (15.1)	1.00	93 (14.0)
Spiroxamine I	Morpholine	22.37	298.00	144.00	-17.5	19.17	297.00	100.00	-20	0.99	109 (7.5)	1.00	94 (16.5)	1.00	121 (14.7)	1.00	86 (12.5)	1.00	102 (17.1)
Spiroxamine II	Morpholine	22.43	298.00	144.00	-17.5	20.62	297.00	100.00	-20	0.99	107 (14.0)	0.99	104 (6.8)	0.99	101 (24.0)	1.00	89 (14.6)	1.00	86 (12.0)
Thiabendazole	Benzimidazole	3.74	202.00	175.00	-27.5	24.36	201.00	174.00	-20	0.97	88 (13.5)	0.99	79 (18.0)	0.97	129 (19.1)	0.99	114 (14.3)	1.00	92 (18.0)
Thiacloprid	Neonicotinoid	7.91	253.00	126.00	-19					0.98	94 (7.5)	0.98	91 (18.6)	0.99	94 (17.7)	0.98	132 (29.4)	0.97	107 (10.6)
Tolyfluanid	N-trihalomethylthio					23.91	238.00	137.00	-20	1.00	71 (12.0)	1.00	85 (13.5)	1.00	115 (11.6)	0.99	74 (18.0)	0.99	102 (13.9)
Trifloxystrobin	Strobilurin	27.45	409.00	186.00	-15.5	31.28	131.00	116.00	-20	1.00	109 (7.6)	0.98	94 (12.4)	1.00	113 (15.0)	1.00	96 (19.8)	0.98	108 (11.5)
Vinclozolin	Dicaboximide					19.10	285.00	212.00	-20	1.00	108 (9.6)	0.99	115 (12.8)	1.00	117 (16.9)	1.00	85 (7.8)	1.00	103 (19.50)



VARIAN

Заклучение



+



+



=

**Надежный результат на уровне
современных требований**



VARIAN

Спасибо за внимание !

- По всем вопросам обращаться в ООО «Химмед»
- Адрес: 115230, г.Москва, Каширское шоссе, д.9, корп.3
- Тел.: (495) 728-4192, 742-8265/66, (499) 613-2964,
- Факс: (495) 742-8341
- E-mail : chrom@chimmed.ru www.chimmed.ru