

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ РЕШЕНИЯ SHIMADZU

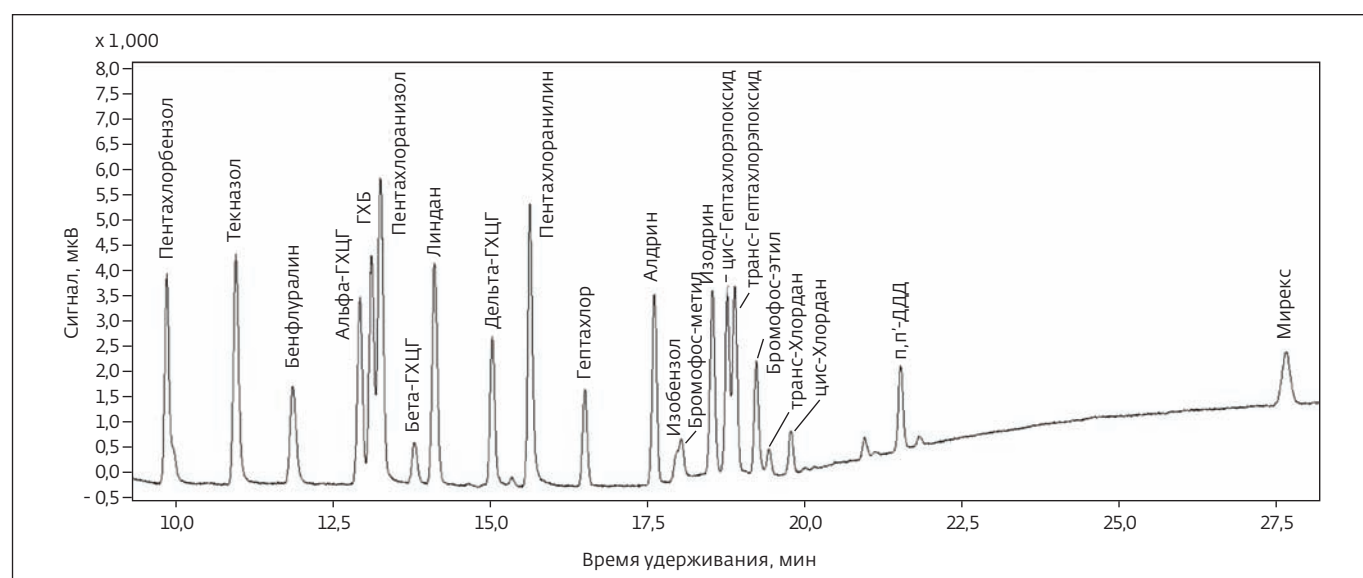
М.Тремасова, Т.Борисова, Shimadzu Europa  
smo\_mt@shimadzu.ru

**П**естициды применяют в сельском хозяйстве в качестве активных инсектицидов, акарицидов и фумигаторов в борьбе с вредителями зерновых и технических культур. Однако использование пестицидов может быть связано с рядом нежелательных последствий: отдельные соединения длительно сохраняются на обработанном растении и в урожае, способны накапливаться в организме человека и животных в количествах, опасных для здоровья. Для подтверждения безопасности пищевых продуктов большое значение имеет проведение анализа на содержание пестицидов, без которого невозможна поставка продукции на рынок. Корпорация Shimadzu, один из ведущих производителей аналитического и измерительного оборудования, представляет целый ряд решений для определения пестицидов в пищевых продуктах, питьевой воде, а также объектах окружающей среды.

## МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Газовая хроматография – традиционный метод определения индивидуальных пестицидов или их групп в пищевых продуктах. Благодаря высокой чувствительности детекторов, точному контролю газовых потоков и высокой эффективности модель газового хроматографа GC-2010 Plus хорошо зарекомендовала себя на рынке, а возможность реализации режима быстрой хроматографии в

штатной комплектации позволяет в несколько раз повысить производительность работы лаборатории. Хроматограммы, полученные при определении пестицидов в режимах традиционной и быстрой хроматографии, представлены на рис. 1 и 2, условия анализов приведены в табл.1, а концентрации компонентов и времена удерживания (в режиме быстрой хроматографии) – в табл.2. Полученная при использовании "быстрого"



**Рис.1.** Анализ раствора стандартного образца, содержащего 23 хлорорганических пестицида, в режиме традиционной хроматографии. Использовали газовый хроматограф GC-2010 Plus с детектором электронного захвата и колонку Rtx-5 (30 м x 0,25 мм, 0,25 мкм). Время анализа 29 мин

Таблица 1. Условия определения хлороорганических пестицидов в режимах традиционной и быстрой хроматографии

Аналитические условия	Традиционная хроматография	Быстрая хроматография, режим 1	Быстрая хроматография, режим 2
Хроматографическая колонка	SPB-5 30 м (д.) × 0,25 мм (вн.д.) × 0,25 мкм (т.н.ф.)	CPsil 8 9 м (д.) × 0,1 мм (вн.д.) × 0,1 мкм (т.н.ф.)	Rtx-5 10 м (д.) × 0,18 мм (вн.д.) × 0,4 мкм (т.н.ф.)
Температурная программа	100°C (1 мин) – 170°C (50°C/мин) 170°C – 220°C (5°C/мин) 220°C – 260°C (10°C/мин) 260°C – 280°C (20°C/мин, 10 мин)	80°C (1 мин) – 280°C (60°C/мин, 3 мин)	100°C (1 мин) – 280°C (60°C/мин, 3 мин)
Газ-носитель	Азот, 23 см/с	Водород, 100 см/с	Водород, 120 см/с
Начальное давление	77 кПа	324 кПа	400 кПа
Объем ввода пробы	1 мкл	1 мкл	1 мкл
Режим ввода пробы	Без деления потока	С делением потока 40:1	Без деления потока

режима хроматограмма демонстрирует не только лучшее разрешение пиков, но и более высокую чувствительность анализа: по сравнению с традиционной хроматографией пики становятся уже и выше. Так, соотношение сигнал/шум пика гексахлорана (ГХЦГ), полученного в традиционном режиме, равно 220 : 1, в то время как соотношение сигнал/шум пика того же соединения, полученного в режиме быстрой хроматографии, составило уже 440 : 1. При этом в первом случае применяли режим ввода пробы без деления потока, а во втором – с делением потока в соотношении 40:1. Ширина пика ГХЦГ на половине высоты составила 0,5 с, а предел обнаружения в данных

условиях анализа составил 0,1 мкг/кг. Для повышения чувствительности метода применяли технику ввода пробы без деления потока. Для этого использовали ввод пробы при высоком давлении газа-носителя, а также колонку с более толстой пленкой неподвижной фазы. Полученная хроматограмма представлена на рис.3, условия анализа см. в табл.2. Предел обнаружения ГХЦГ в этом случае составил 0,01 мкг/кг.

В штатной комплектации режим быстрой хроматографии требует соблюдения ряда условий. Это высокое давление газа-носителя на входе в узкую капиллярную колонку, высокая скорость потока подвижной фазы и быстродействие детектора, а

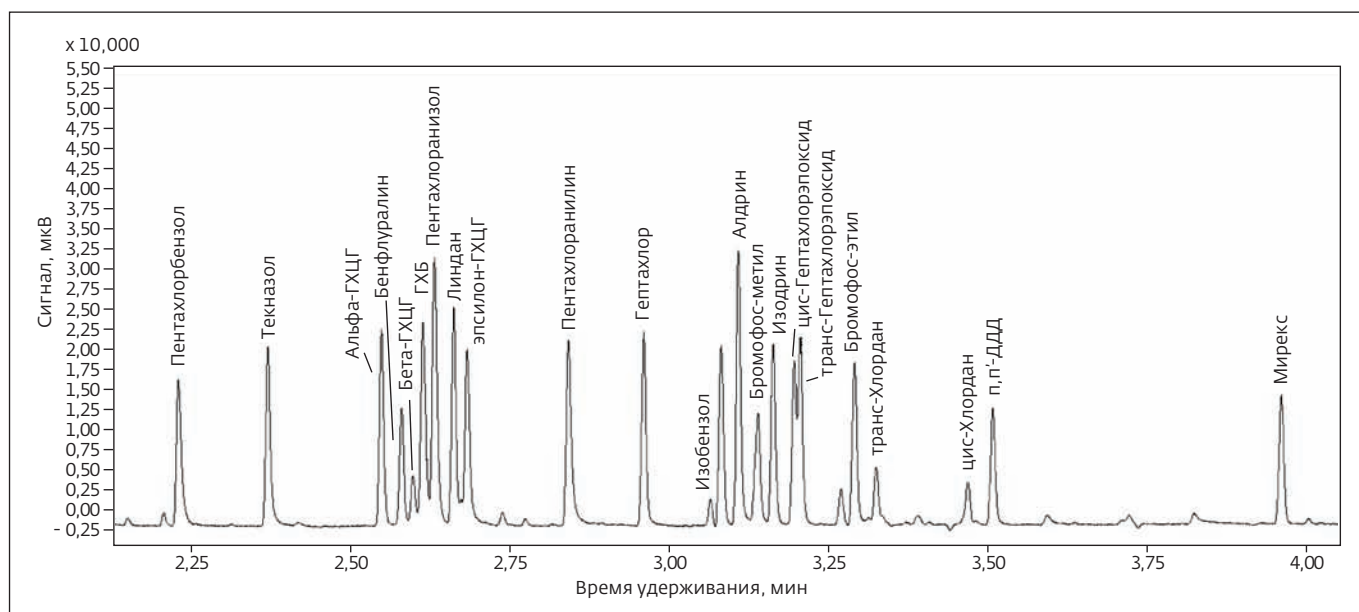
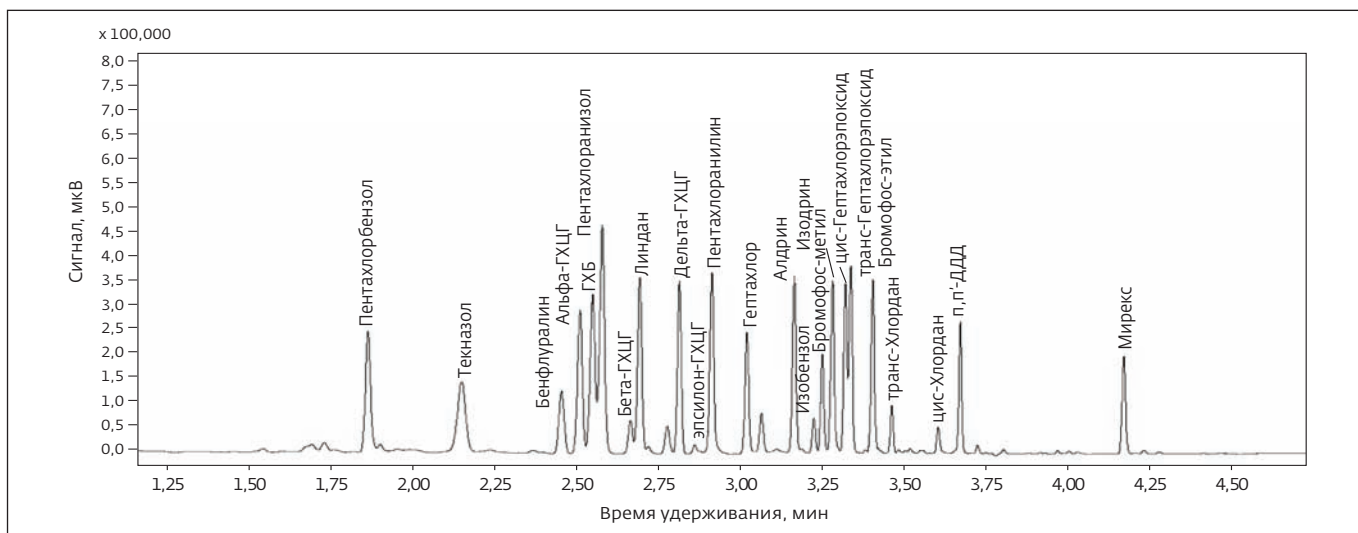


Рис.2. Анализ раствора стандартного образца, содержащего 23 хлороорганических пестицида, в режиме 1 быстрой хроматографии. Время анализа около 4 мин



**Рис.3.** Анализ раствора стандартного образца хлорорганических пестицидов в режиме 2 быстрой хроматографии

Таблица 2. Концентрации хлорорганических пестицидов в растворе стандартной смеси и времена удерживания, полученные в режиме одной быстрой хроматографии

Названия компонентов	Время удерживания, мин	Концентрация, нг/мл
Пентахлорбензол	2,230	21,30
Текназол	2,370	22,50
Бенфлуралин	2,580	52,80
Альфа-ГХЦГ	2,548	22,10
ГХБ	2,613	24,10
Пентахлоранизол	2,631	20,60
Бета-ГХЦГ	2,598	20,40
Линдан	2,662	28,80
Дельта-ГХЦГ	2,818	23,20
Эпсилон-ГХЦГ	2,683	1,00
Пентахлоранилин	2,842	26,00
Гептахлор	2,960	30,40
Алдрин	3,109	21,70
Изобензол	3,065	5,00
Бромфос-метил	3,139	22,60
Изодрин	3,163	22,04
цис-Гептахлорэпоксид	3,196	25,00
транс-Гептахлорэпоксид	3,206	25,00
Бромфос-этил	3,291	50,36
транс-Хлордан	3,325	5,00
цис-Хлордан	3,469	5,00
п,п'-ДДД	3,508	22,40
Мирекс	3,961	21,84

также поддержание постоянной линейной скорости газа-носителя. В большинстве газохроматографических систем применяются изобарные условия анализа, при которых с повышением температуры термостата колонок растет вязкость газа-носителя и, следовательно, уменьшается его линейная скорость. Из уравнения Ван-Деемтера (см. график рис.4) следует, что при уменьшении линейной скорости газа понижается эффективность разделения (при условии, что начальная скорость была оптимальной). Поэтому одно из неперемных условий быстрого режима газовой хроматографии состоит в автоматическом регулировании давления газа-носителя, чтобы его линейная скорость в процессе анализа сохранялась постоянной.

### МЕТОД ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Повышенное внимание к содержанию ядохимикатов в сельскохозяйственной продукции связано, в первую очередь, с экспортом продуктов питания, а также с различием в законодательствах стран по допустимому содержанию пестицидов. Пестициды, используемые в одной стране, могут быть запрещены в другой, в частности, в стране ввоза. Их список может достигать нескольких сотен соединений. Так, в Японии более 240 пестицидов, содержание которых обязательно контролируется в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. Благодаря развитию науки и технологии список используемых в мире пестицидов ежегодно расширяется. Для определения их остаточного содержания с ультравысокой чувствительностью уже недостаточно использовать газовую хроматографию в комплексе

с электронно-захватным, пламенно-фотометрическим или термоионным детекторами. Во-первых, существует риск неполного разделения пиков, а поскольку в качестве оценки определения берут только времена удерживания соединений, то это может привести к неправильной идентификации компонентов и, в конечном итоге, к некорректному количественному определению. Во-вторых, правильному обнаружению целевых соединений может помешать сильное влияние матрицы образца. Поэтому целесообразно идентификацию соединений проводить гораздо более информативным методом хромато-масс-спектрометрии (МС, МС/МС), позволяющим всего за один анализ получить информацию как о качественном, так и о количественном содержании сотен неизвестных веществ.

Модели газовых хромато-масс-спектрометров Shimadzu GCMS-QP2010Ultra и GCMS-TQ8040 занимают особое положение на рынке благодаря своим выдающимся техническим характеристикам. В первую очередь это быстродействие масс-селективного детектора, позволяющее проводить сканирование диапазона масс ионов (SCAN) с одновременным количественным определением следового содержания целевых компонентов в режимах регистрации выбранных ионов (SIM) или мониторинга множественных реакций (MRM). Запатентованная система ионной оптики улучшает соотношение сигнал/шум ионов целевых компонентов, увеличивая чувствительность анализа. Мощная система вакуумирования дает возможность проводить анализ с использованием макрокапиллярных колонок, а также подключать одновременно две капиллярные колонки разного типа к одному интерфейсу масс-спектрометра. Функция Easy sTop позволяет обслуживать порт инъекции (заменять лайнер, септу и т.д.) без отключения вакуума системы, что сокращает время простоя прибора. Автоматическая корректировка времен удерживания (AART – Automatic Adjustment of Retention Times) значительно упрощает проведение многокомпонентного анализа, позволяя легко пересчитывать времена удерживания целевых компонентов при замене хроматографической колонки или изменении условий анализа.

Новая модель сверхбыстрого газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2020 (рис.5) унаследовала все лучшее от предыдущей – GCMS-QP2010Ultra, получив дополнительно возможности переключения режимов ионизации без остановки прибора/замены источника ионизации и использования в качестве газа-носителя азота или водорода.

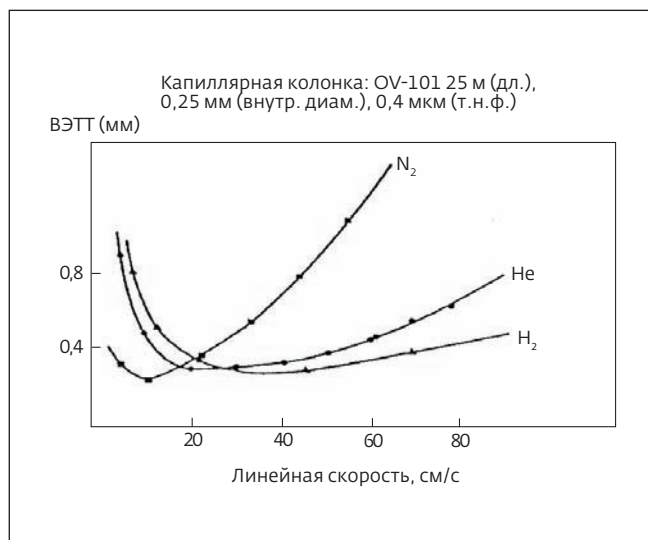


Рис.4. Кривые Ван-Деемтера: зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя,  $t=175^{\circ}\text{C}$ ,  $k=4,95$

Для определения пестицидов методом газовой хромато-масс-спектрометрии компания Shimadzu предоставляет целый ряд специализированных библиотек масс-спектров и готовых баз данных. Так, библиотека Pesticides GCMS Library ver.1.0, разработанная профессором Монделло (Университет Мессины, Италия), содержит масс-спектры 925 пестицидов, полученные в режиме электронной ионизации EI, а также индексы удерживания каждого зарегистрированного соединения. Стандартные библиотеки, ведущие поиск только по масс-спектрам, представляют собой набор возможных кандидатов неизвест-



Рис.5. Новая модель сверхбыстрого газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2020

Таблица 3. Условия определения остаточного количества пестицидов в соевых бобах

Газовый хромато-масс-спектрометр	GCMS-QP2010Ultra
Колонка	Rxi-5Sil MS, 30 м (д.) × 0,25 мм (вн.д.) × 0,25 мкм (т.н.ф.)
Температура инжектора	250°C
Температурная программа термостата	60°C (1 мин) " 25°C/мин " 160°C " 4°C/мин " 240°C " 10°C/мин " 290°C (11 мин)
Режим ввода пробы	Без деления потока
Давление ввода пробы	250 кПа (1,5 мин)
Режим контроля газа-носителя	Постоянная линейная скорость (40,0 см/с)
Объем ввода пробы	2 мкл
Температура интерфейса масс-селективного детектора	300°C
Температура ионного источника	200°C
Время элюирования растворителя	1,5 мин
Режим регистрации	FASST (одновременная регистрация в SCAN/SIM-режимах)
Диапазон сканирования масс	50–600 а.е.м.
Время события в режиме SCAN	0,15 с
Скорость сканирования	5000 а.е.м./с
Время события в режиме SIM	0,3 с

ных соединений, что затрудняет идентификацию определяемых веществ, в частности, в случае анализа изомеров или наличия сложной матрицы. Программное обеспечение GCMSsolution автоматически рассчитывает индексы удерживания анализируемых соединений и сравнивает их с зарегистрированными в библиотеке. Одновременный поиск по масс-спектрам и индексам удерживания увеличивает надежность качественного анализа и позволяет четко идентифицировать соединения с похожими масс-спектрами, например, изомеры и гомологи.

Библиотека Pesticide Library for GCMS вер.3 содержит масс-спектры пестицидов, полученные не только в режиме электронной ионизации, но также в режиме отрицательной химической ионизации. Последний дает возможность снизить интерферирующее влияние компонентов сложной матрицы, увеличивая тем самым соотношение сигнал/шум и, соответственно, селективность и чувствительность анализа. В библиотеку помимо масс-спектров также входят линейные индексы удерживания зарегистрированных пестицидов.

Базы данных представляют собой комплексное решение аналитической задачи, включая файлы готовых методов, калибровочные данные и библиотеки масс-спектров. Так, например, база данных GCMS Method Package вер.2, специально разработанная для определения остаточного содержания

пестицидов в пищевых продуктах, кроме самой библиотеки масс-спектров 542 пестицидов, содержит 30 файлов с уже готовыми оптимизированными условиями хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования, файлы методов для корректировки времен удерживания, семь типов форматов отчетов.

Другая база данных, Quick-DB, включает масс-спектры, индексы удерживания, готовые методы для проведения анализов в режиме SCAN/SIM и SCAN/MRM, а также калибровочные данные для 478 пестицидов. Она может быть использована для быстрого и простого скрининга и полуколичественного определения пестицидов в пищевых продуктах, воде и объектах окружающей среды. При этом пользователю не нужно тратить время на подбор и оптимизацию условий анализа, приобретать дорогостоящие стандартные образцы, подбирать колонку и лайнеры, строить калибровочные кривые – все это уже выполнено заранее и содержится в Quick-DB. Для контроля качества – определения состояния и поддержания стабильной работоспособности системы – в базу данных входят QA/QC-методы\*.

\* Quality Assurance – обеспечение качества, Quality Control – контроль качества. Quality Assurance гарантирует, что процесс поставлен правильно и дает предсказуемый результат, в то время как Quality Control гарантирует, что продукт удовлетворяет указанному набору требований (прим. ред.)



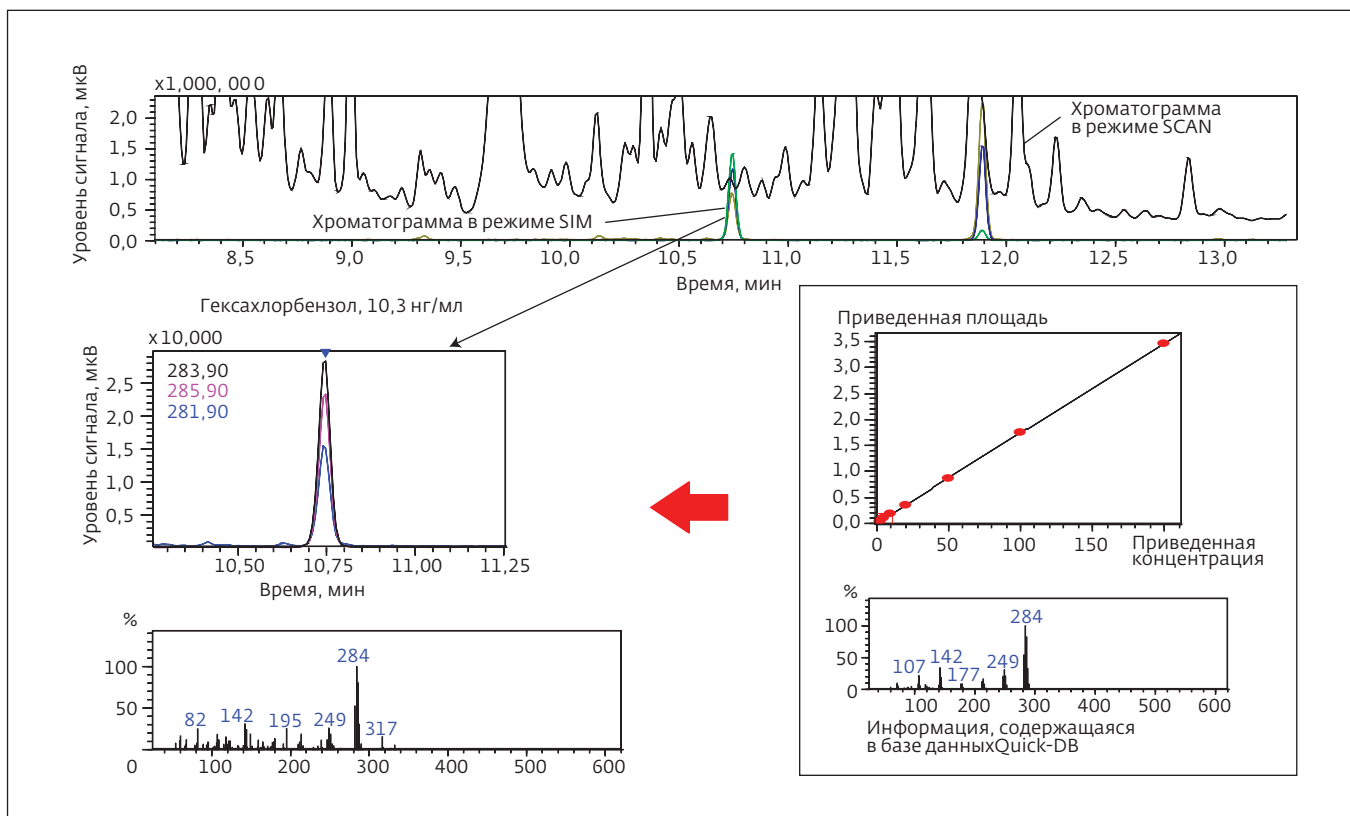


Рис.6. Результаты определения гексахлорбензола с использованием базы данных Quick-DB

Приведем пример определения остаточного содержания 138 пестицидов в соевых бобах с использованием Quick-DB. Подготовку пробы к анализу проводили методом QuEChERS (Quick – быстро, Easy – просто, Cheap – дешево, Effective – эффективно, Rugged – надежно, Safe – безопасно). Затем добавляли раствор стандартного образца 138 пестицидов концентрацией 10 нг/мл. Анализ проводили в режиме одновременного сканирования и регистрации выбранных ионов SCAN/SIM

в условиях, зарегистрированных в базе Quick-DB (табл.3). Времена удерживания компонентов рассчитывали по результатам анализа раствора стандартного образца n-алканов и функции AART.

На рис.6 показана хроматограмма по полному ионному току, а также результаты определения гексахлорбензола в смеси. Идентификацию пестицидов проводили с использованием масс-спектров и линейных индексов удерживания базы данных. Для получения полуколиче-

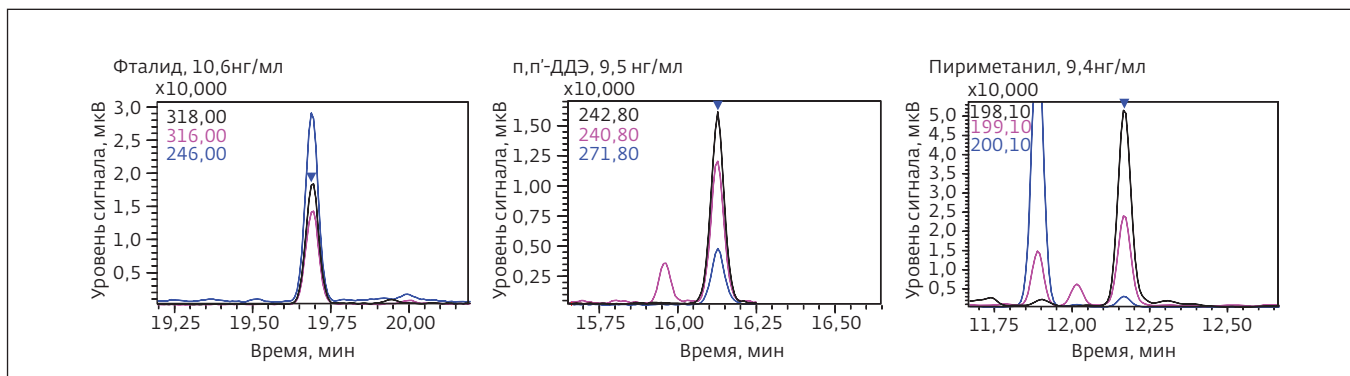


Рис.7. Результаты полуколичественного определения фталида, п,п'-ДДЭ, пириметанила с использованием базы данных Quick-DB

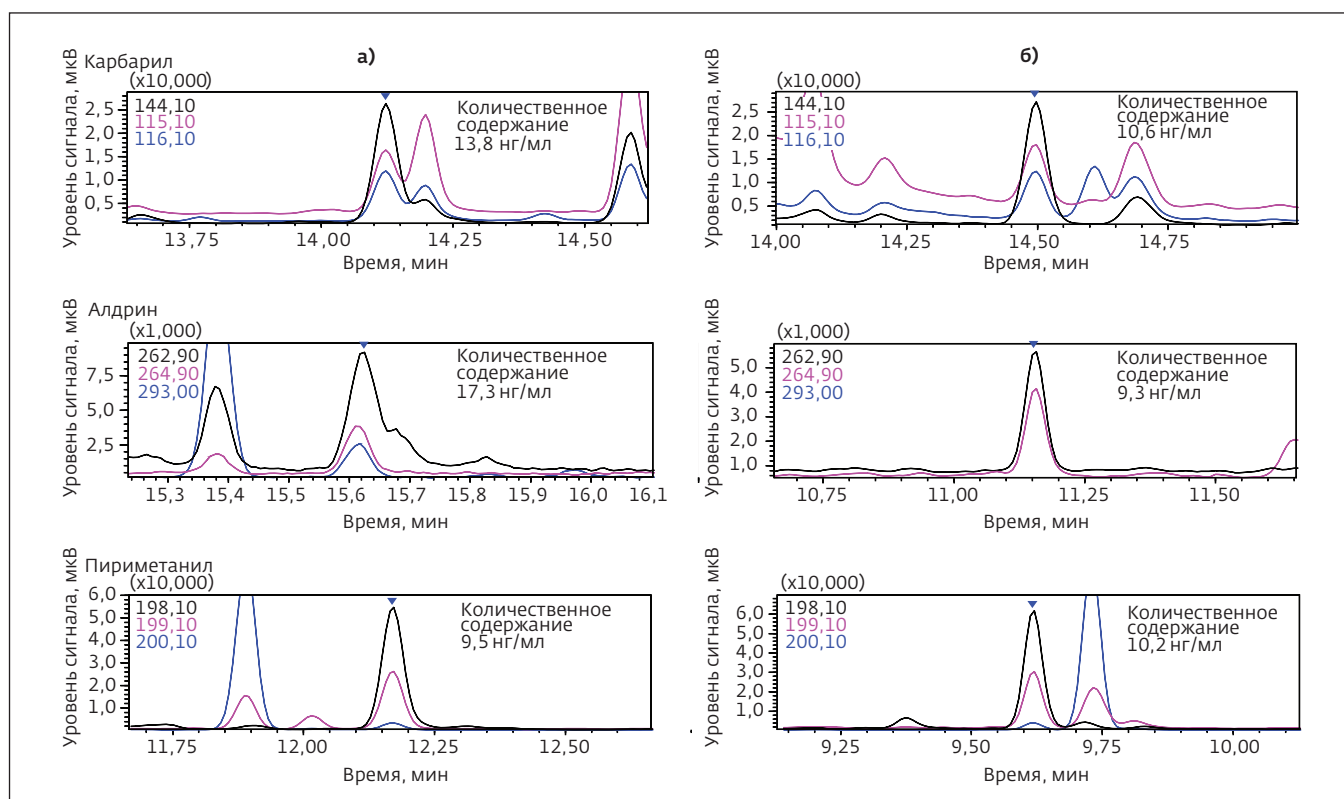


**Рис.8.** Подсоединение двух колонок различного типа к интерфейсу масс-селективного детектора

ственных результатов использовали калибровочные кривые, зарегистрированные в базе Quick-DB. Для гексахлорбензола получили содержание 10,3 нг/мл, что показывает высокую точность анализа. Результаты полуколичественного определения некоторых других пестицидов смеси представлены на рис.7.

Для точной идентификации обнаруженных пиков пестицидов необходимо убедиться в отсутствии мешающего влияния совместно элюирующих соединений. Один из способов проверки - проведение анализа на двух колонках с неподвижными фазами различной полярности. Для этой цели удобно использовать одновременное подключение двух хроматографических колонок в интерфейс масс-спектрометрического детектора, что дает возможность проводить попеременный анализ на колонках различного типа без отключения вакуума системы (рис.8). Более того, времена и индексы удерживания идентичны тем, что получены при анализе на системе с одной колонкой, а мощная система вакуумирования позволяет получать результаты без снижения чувствительности. База данных Quick-DB поддерживает проведение анализа на содержание пестицидов с использованием хромато-масс-спектрометрической системы с двумя установленными колонками, так как содержащиеся в ней условия методов, а также калибровочные кривые получены для двух колонок различной полярности.

На рис.9 показаны результаты определения трех выбранных компонентов того же раствора



**Рис.9.** Хроматограммы карбарила, алдрина и пириметанила, полученные в режиме SIM с использованием двух капиллярных колонок: а) Rxi-5Sil MS, б) Rtx-200 MS

соевых бобов, что и в предыдущем примере, с добавкой раствора стандартного образца 138 пестицидов концентрацией 10 нг/мл. Анализ проводили на системе с двумя колонками. Условия анализа представлены в табл.3, вторая установленная колонка: Rtx-200 MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Хроматограммы, представленные на рис.9 слева, получены в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) с использованием капиллярной колонки Rxi-5Sil MS, справа – колонки Rtx-200 MS. Как видно, пики карбарила и алдрина, полученные с помощью колонки Rxi-5Sil MS, совместно элюируют с другими примесными компонентами образца, что мешает их четкому определению. Из-за мешающего влияния матрицы результаты полуколичественного определения этих пестицидов, полученные по калибровочным данным базы Quick-DB, значительно превышают истинную концентрацию соединений, равную 10 нг/мл (см. рис.9). Однако на хроматограмме, полученной с использованием колонки Rtx-200 MS, пики пестицидов и примесей хорошо разделены, поэтому результат полуколичественного анализа намного ближе к истинному содержанию компонентов в 10 нг мл. На пик пириметанила влияние матрицы не сказалось в обоих случаях. Отметим, что результаты, полученные с применением колонок с двумя

различными фазами, увеличивают надежность скринингового анализа.

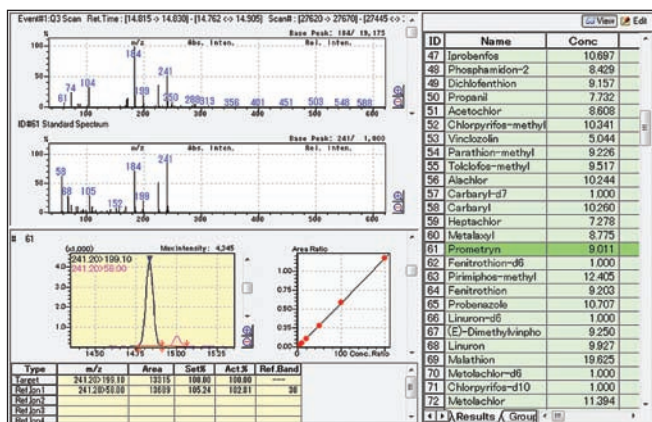
Еще большей селективности и чувствительности анализа удастся достичь методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС/МС), чтобы получать исчерпывающие результаты при определении остаточного содержания большого числа пестицидов даже в сложных матрицах. Газовый тандемный хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-TQ8040, обладающий целым рядом интеллектуальных технологий, позволяет решать любые сложные задачи даже начинающим пользователям. Более того, GCMS-TQ8040 работает практически в любых комбинированных режимах измерения: SCAN/SIM, MRM/SCAN, MRM/SIM, MRM/Product ion Scan, MRM/Precursor ion Scan.

Традиционно перед проведением анализа методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии пользователь тратит значительное время на оптимизацию условий анализа, в частности, настройку режимов регистрации MRM-переходов: выбор массы иона-предшественника и иона-продукта, а также энергии соударительной диссоциации для каждого из определяемых соединений. Для получения количественных результатов необходимо строить калибровочные кривые с использованием стандартных образцов.

Таблица 4. Условия определения остаточного количества пестицидов в образце карри

Тандемный газовый хромато-масс-спектрометр	GCMS-TQ8040
Колонка 1	Rxi-5Sil MS, 30 м (д.) × 0,25 мм (вн.д.) × 0,25 мкм (т.н.ф.)
Колонка 2	Rtx-200 MS, 30 м (д.) × 0,25 мм (вн.д.) × 0,25 мкм (т.н.ф.)
Температура инжектора	250°C
Температурная программа термостата	60°C (1 мин) " 25°C/мин " 160°C " 4°C/мин " 240°C " 10°C/мин " 290°C (11 мин)
Режим ввода пробы	Без деления потока
Давление ввода пробы	250 кПа (1,5 мин)
Режим контроля газа-носителя	Постоянная линейная скорость (40,0 см/с)
Объем ввода пробы	2 мкл
Температура интерфейса масс-селективного детектора	300°C
Температура ионного источника	200°C
Время элюирования растворителя	1,5 мин
Режим регистрации	FASST (одновременная регистрация в SCAN/MRM режимах)
Диапазон сканирования масс	50–330 а.е.м.
Время события в режиме SCAN	0,15 с
Скорость сканирования	5000 а.е.м./с





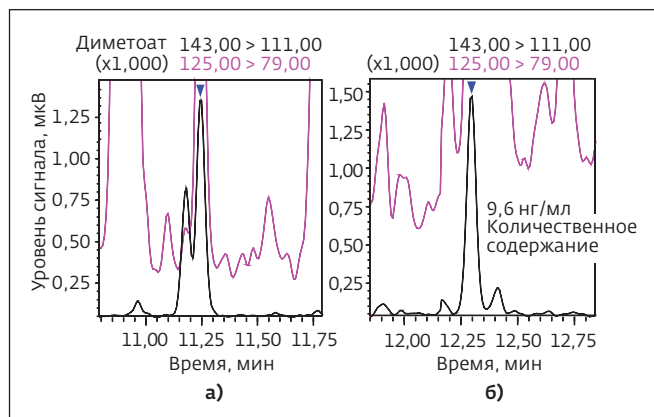
**Рис.10.** Полуколичественные результаты определения остаточного количества пестицидов в образце карри, полученные с использованием газового хромато-масс-спектрометра GCMS-TQ8040 в комплекте с двумя установленными колонками и базой данных Quick-DB.\* Концентрация внутренних стандартов 1 нг/мл

База данных Quick-DB позволяет исключить все эти стадии из процедуры анализа пищевых продуктов. Помимо описанных выше библиотеки масс-спектров и индексов удерживания, калибровочных данных, условий проведения газохромато-масс-спектрометрических методов анализа, база также содержит данные MRM-переходов и энергии диссоциации для каждого целевого компонента. Как и в случае с моноквадрупольным хромато-масс-спектрометром, база поддерживает проведение анализов с двумя колонками с фазами различной полярности. Это важно, так как порой матрицы пищевых продуктов содержат такое большое число посторонних компонентов, что затруд-

нительно разделить пики целевых соединений даже методом ГХ/МС/МС.

Приведем пример определения остаточного содержания 230 пестицидов в образце порошка карри с помощью газового хромато-масс-спектрометра GCMS-TQ8040 в комплекте с двумя установленными колонками и скрининговой базой данных Quick-DB. Подготовку пробы для анализа проводили методом QuEChERS, затем к полученному раствору добавляли раствор стандартного образца 230 пестицидов концентрацией 10 нг/мл. Анализ проводили в режиме одновременного сканирования и мониторинга множественных реакций SCAN/MRM в условиях, зарегистрированных в базе Quick-DB. Условия анализа представлены в табл.4.

Результаты анализа приведены на рис.10. Идентификацию пестицидов проводили по масс-спектрам и линейным индексам удерживания базы данных с помощью функции AART. Для получения полуколичественных данных использовали калибровочные кривые, зарегистрированные в базе Quick-DB. Из представленных на рис.10 данных видно, что полученные результаты близки к истинному содержанию пестицидов в стандартной добавке (10 нг/мл) практически для всех компонентов, что демонстрирует высокую точность анализа. На рис.11 показаны результаты полуколичественного определения пестицида диметоат с использованием двух колонок. Как видно из MRM-хроматограммы слева, пик диметоата, полученный с использованием колонки Rxi-5Sil MS, совместно элюирует с другими примесными компонентами матрицы образца, что мешает его четкому определению. На хроматограмме справа, полученной с помощью колонки Rtx-200 MS, виден четкий пик диметоата, хорошо разделенный с остальными пиками, благодаря этому получен хороший количественный результат анализа – 9,6 нг/мл.



**Рис.11.** Хроматограммы диметоата, полученные в режиме MRM с использованием двух капиллярных колонок: а) Rxi-5Sil MS, б) Rtx-200 MS

Анализ сложных образцов, содержащих сотни целевых соединений, предусматривает регистрацию тысяч MRM-переходов. Программное обеспечение традиционных тандемных газовых хромато-масс-спектрометров, как правило, имеет ограничение, из-за которого определение нескольких сотен соединений порой требует проведения серии последовательных анализов, что значительно сокращает производительность работы лаборатории. Новая версия встроенного программного обеспечения GCMS-TQ8040 и функция Smart MRM дают возможность определять одновременно до 400 и более индивидуальных компонентов в пробе в

Таблица 5. Условия анализа определения остаточного количества 360 пестицидов в образце яблока

Тандемный газовый хромато-масс-спектрометр	GCMS-TQ8040
Колонка	ВРХ-5 MS, 20 м (д.) × 0,18 мм (вн.д.) × 0,18 мкм (т.н.ф.)
Температурная программа инжектора	70°C " 15°C/мин " 280°C (1,2 мин) " 15°C/мин " 320°C (6 мин)
Температурная программа термостата	80°C (1 мин) " 35°C/мин " 210°C " 25°C/мин " 320°C (2 мин)
Режим ввода пробы	Без деления потока (1,3 мин)
Режим контроля газа-носителя	Постоянная линейная скорость (40,0 см/с)
Объем ввода пробы	1 мкл
Температура интерфейса масс-селективного детектора	300°C
Температура ионного источника	200°C
Ток эмиссии	100 мкА
Метод ионизации	EI, 70 эВ
Режим регистрации	MRM
Разрешение	Q1 0,8 а.е.м, Q3 3,0 а.е.м. (FWHM)
Цикл регистрации сигнала	0,18 с

ходе одного анализа без ущерба для его чувствительности и воспроизводимости результатов. Для определения остаточного содержания большого количества пестицидов в сложных матрицах методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии компанией Shimadzu специально разработана база данных Smart Pesticides Database. Она содержит уже оптимизированные параметры измерения в режиме тандемной масс-спектрометрии для около 480 пестицидов, а также линейные индексы удерживания. Для каждого соединения определены режимы до шести MRM-переходов, что дает около 2680 MRM-переходов, зарегистрированных в базе. Сочетание базы данных Smart Pesticides Database и функции Smart MRM позволяет создавать новые методы анализа в режимах регистрации MRM и SCAN/MRM всего за несколько кликов мышью, не тратя время на подбор условий для определения каждого соединения. Нужно просто выбрать интересующие соединения в базе данных и запустить функцию Smart MRM – метод с наиболее оптимальными условиями анализа будет создан автоматически.

Приведем пример определения остаточного содержания 360 пестицидов в образце яблока методом быстрой тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии. Для анализа проводили экстракцию матрицы яблока методом QuEChERS. Калибровочные кривые строили, добавляя раствор стандартного образца, содержащего 360 пестицидов, по шести точкам в диапазоне концентраций

от 0,5 до 100 нг/мл. Анализ проводили на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-TQ8040, укомплектованном системой ввода проб Optic-4 (GL Science) и автоматическим дозатором АОС-6000. Параметры регистрации MRM-переходов взяты из базы данных Shimadzu Smart Pesticides Database. Условия анализа приведены в табл.5.

На рис.12 показана хроматограмма, полученная при определении 360 пестицидов. Использование узкой короткой капиллярной колонки позволяет элюировать все 360 целевых соединения менее чем за 10 мин. Калибровочные кривые получены для всех 360 целевых соединений с линейным фактором корреляции 0,998 и выше. MRM-хроматограммы

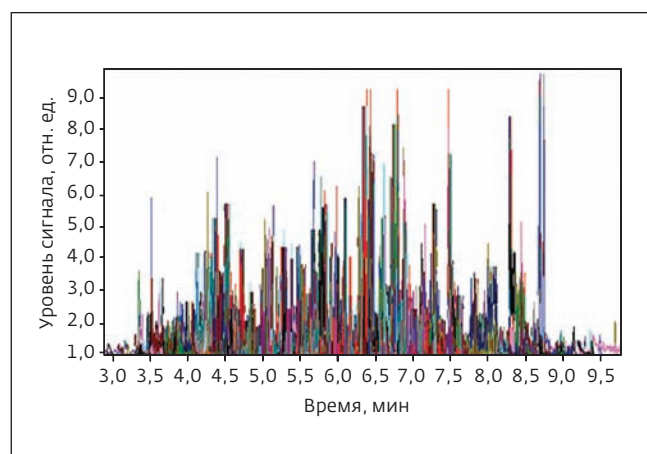
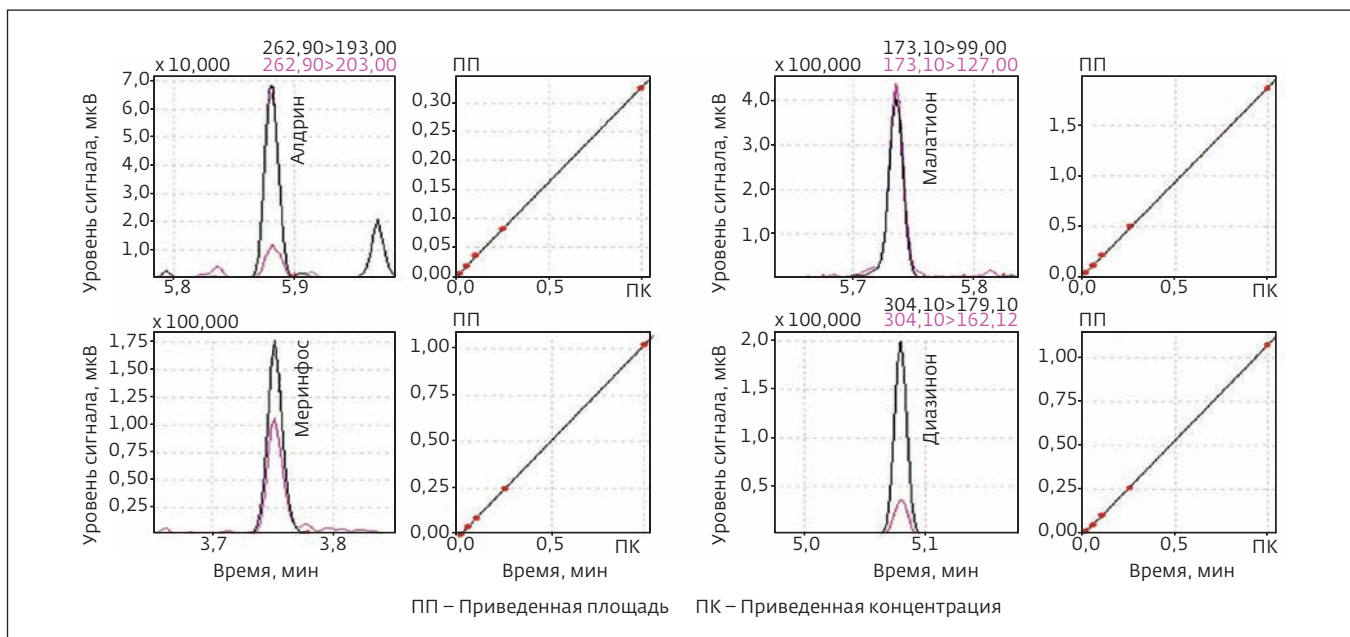


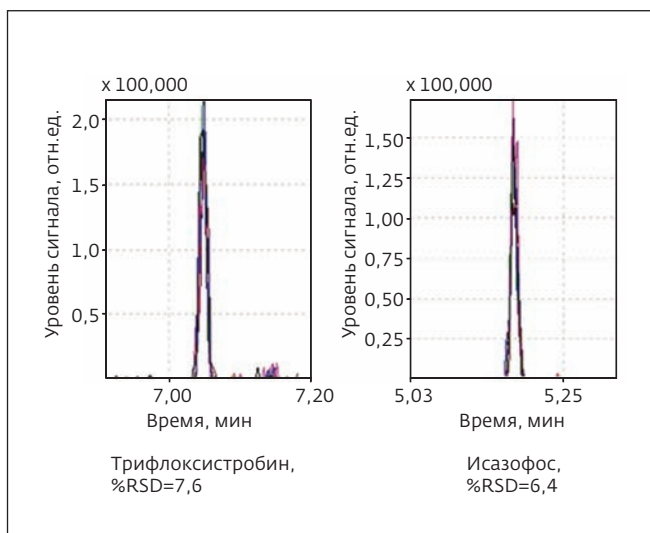
Рис.12. MRM-хроматограмма 360 пестицидов в образце экстракта яблока



**Рис.13.** Калибровочные кривые в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 нг/мл и MRM-хроматограммы добавок пестицидов концентрацией 5 ррб

некоторых пестицидов, а также соответствующие им калибровочные кривые показаны на рис.13.

Высокая воспроизводимость результатов достигается аппроксимацией хроматографических пиков минимум 10 точками данных. Для этого время цикла регистрации сигнала задавали равным 0,18 с, а минимальное время на один MRM-переход – 3 мс. На рис.14 приведены результаты оценки воспроизводимости пиков трифлуксистробина и исазофоса.



**Рис.14.** Наложение MRM-хроматограмм двух пестицидов, полученных в пяти повторностях (функция сглаживания не использовалась)

бина и исазофоса. Относительное стандартное отклонение RSD площадей пиков обоих соединений составило менее 10%. Такой высокий уровень воспроизводимости получен практически для всех 360 целевых компонентов смеси.

Приведенный пример наглядно иллюстрирует возможности GCMS-TQ8040 для проведения быстрого (менее 10 мин) хромато-масс-спектрометрического определения нескольких сотен индивидуальных соединений в ходе одного анализа. Использование такого прибора может значительно повысить производительность работы аналитической лаборатории.

### МЕТОД ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Для увеличения эффективности работы по определению остаточных количеств пестицидов в питьевой воде, объектах окружающей среды и пищевых продуктах Shimadzu предлагает, наряду с ГХ/МС и ГХ/МС/МС, тандемные жидкостные хромато-масс-спектрометры вместе со специальными пакетами методик, которые избавляют пользователей от необходимости проведения ряда рутинных процедур по оптимизации условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического измерения. Пример использования пакетов методик для определения трех соединений приведен на рис.15.

На сегодняшний день пользователю предлагается несколько вариантов пакетов методик для





**Новинка!**

**Новый сверхбыстрый газовый хроматомасс-спектрометр**

# GCMS-QP2020

**Высочайшая чувствительность**

**Быстродействие**

**Высокая эффективность**

- Скорость сканирования до 20000 а.е.м./с
- Уменьшение времени анализа в 2 раза
- Переключение режимов ионизации без остановки прибора
- Возможность использовать в качестве газа-носителя, помимо гелия, азот и водород
- Одновременное подключение двух колонок к МС детектору
- Упрощенное создание метода для анализа многокомпонентных образцов
- Автоматический расчет индексов удерживания
- Программный пакет для обработки больших массивов количественных данных
- Широкий спектр библиотек и специализированных баз данных

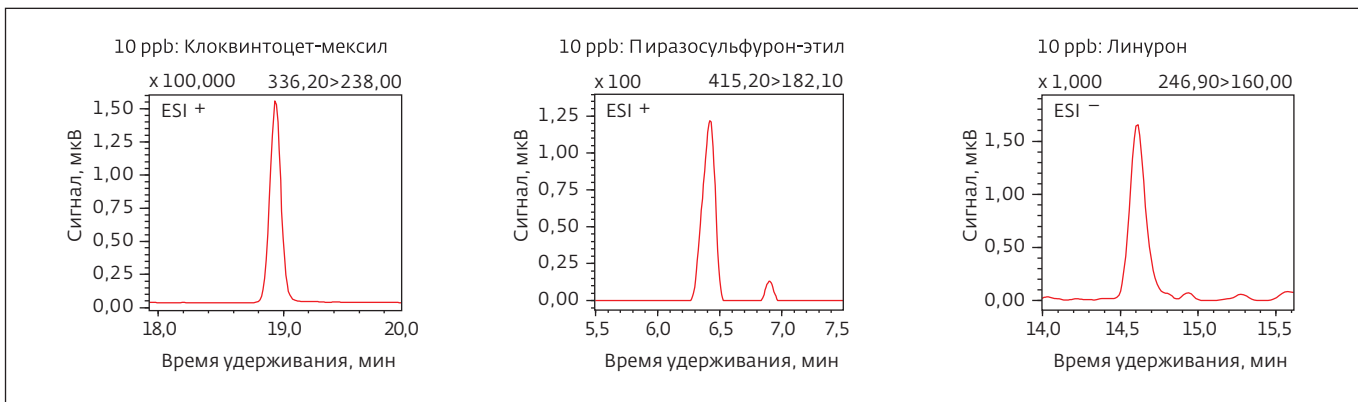


Рис.15. Масс-хроматограммы трех соединений, полученные с использованием пакета методик Shimadzu Method Package

работы в различных областях, в том числе и пакет для анализа остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах. Напомним, что набор включает условия хроматографического разделения, времена удерживания и параметры идентификации хроматографических пиков, оптимизированные параметры регистрации MRM-переходов и библиотеку из 167 масс-спектров пестицидов, полученных в режиме сканирования ионов-продуктов. По желанию заказчика вместе с пакетом методик поставляются соответствующие колонка и стандартные образцы.

Приведем пример анализа остаточного количества пестицидов в пищевых продуктах (груша, салат и сушеные фрукты) с помощью пакета методик (рис.16). Подготовку образцов к анализу проводили методом QuEChERS. Конечные экстракты растворяли в 100%-ном ацетонитриле. Калибровочные

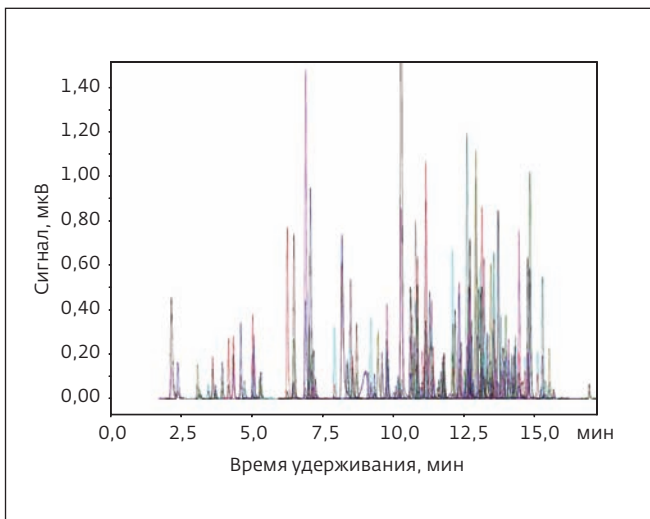


Рис.16. Хроматограмма 210 пестицидов, полученная на системе Shimadzu Nexera UPLC + LCMS-8040

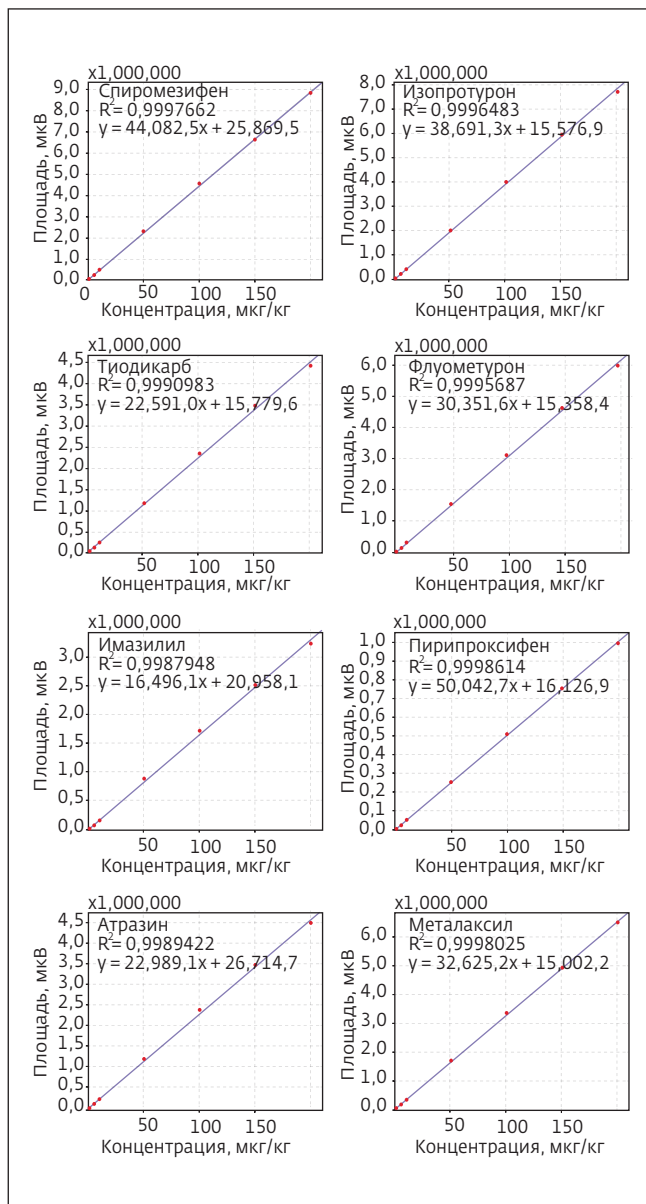


Рис.17. Калибровочные кривые 0,005 ~ 0,2мг/кг для восьми пестицидов в груше





Таблица 6. Результаты скрининга подвижной фазы для 23 пестицидов

Соединение	Состав подвижной фазы												
	H <sub>2</sub> O:MeOH	H <sub>2</sub> O:MeOH 0,05% муравьиная кислота	H <sub>2</sub> O:MeOH 0,1% муравьиная кислота	H <sub>2</sub> O:MeOH 0,2% муравьиная кислота	H <sub>2</sub> O:MeOH 5 мМ ацетат аммония	H <sub>2</sub> O:MeOH 10 мМ ацетат аммония	H <sub>2</sub> O:MeOH 20 мМ ацетат аммония	H <sub>2</sub> O:MeOH 50 мМ ацетат аммония	H <sub>2</sub> O:MeCN 10 мМ ацетат аммония	H <sub>2</sub> O:MeOH 10 мМ формиат аммония	H <sub>2</sub> O:MeCN 10 мМ формиат аммония	H <sub>2</sub> O:MeOH 0,1% Уксусная кислота	H <sub>2</sub> O:MeOH 0,1% муравьиная кислота 50 мМ формиат аммония
Атразин	52	<b>100</b>	99	88	52	71	66	62	48	80	50	52	87
Азинфос-метил	14	32	32	27	75	98	87	59	26	<b>100</b>	26	30	96
Азоксистробин	27	30	29	25	69	87	77	58	65	<b>100</b>	82	29	99
Карбендазим	66	<b>100</b>	91	92	37	42	38	32	26	71	36	64	81
Хлорантранилипрол	<b>100</b>	46	52	41	69	81	92	69	27	91	60	94	56
Ципродинил	66	94	88	86	55	63	57	41	51	<b>100</b>	82	67	78
Дифеноконазол	27	85	90	72	70	<b>100</b>	92	73	59	99	62	61	90
Флудиоксонил	69	42	38	37	74	<b>100</b>	95	84	60	94	81	55	76
Имазалил	85	69	62	63	66	78	73	62	51	<b>100</b>	68	58	74
Иоксинил	<b>100</b>	47	41	43	41	60	60	51	34	62	53	55	53
Изопротурон	28	34	34	30	75	93	84	75	78	<b>100</b>	90	38	98
Металаксил	30	31	31	25	68	92	81	76	79	<b>100</b>	87	31	92
Миклобутанил	15	71	75	57	65	<b>100</b>	91	73	23	86	25	58	84
Пиримикарб	82	85	76	78	66	90	80	68	68	<b>100</b>	80	66	78
Десметил-пиримикарб	72	90	81	83	64	85	74	67	64	<b>100</b>	82	70	86
Прохлораз	38	<b>100</b>	94	89	47	65	56	45	45	61	46	64	64
Пиракlostробин	32	33	30	27	62	78	70	55	61	<b>100</b>	82	26	93
Пириметанил	54	<b>100</b>	92	91	54	65	54	31	48	92	74	62	76
Тебуфенозид	28	40	40	36	70	88	78	65	73	96	84	33	<b>100</b>
Тиабендазол	96	<b>100</b>	91	89	58	69	61	48	37	99	60	67	84
Тиаклоприд	16	28	28	25	53	59	45	32	34	86	49	18	<b>100</b>
Тиофанат метил	24	21	24	17	62	77	62	44	34	98	43	31	<b>100</b>
Триадименол	17	96	<b>100</b>	81	56	88	86	74	44	79	46	66	74
Минимум	14	21	24	17	37	42	38	31	23	61	25	18	53
Максимум	100	100	100	92	75	100	95	84	79	100	90	94	100
Среднее значение	50	64	62	57	61	80	72	58	49	91	63	52	83



кривые восьми пестицидов в группе приведены на рис.17.

Сильное влияние на уровень сигнала в ВЭЖХ/МС/МС может оказывать состав используемой подвижной фазы. Изучено влияние 13 различных подвижных фаз на интенсивность сигналов целевых соединений (23 пестицида) и выявлены оптимальные варианты проведения анализа. Для каждого соединения был выбран режим ионизации, обеспечивающий максимальный уровень сигнала. Результаты исследования приведены в табл.6, числа в которой – площади пиков, нормализованные по максимальной площади для соответствующего соединения. При объеме вводимого образца 2 мкл для 90% соединений предел количественного обнаружения составил 0,001 мг/кг, надежная идентификация возможна при концентрации 0,002 мг/кг.

Таким образом, хромато-масс-спектрометр LCMS-8040 демонстрирует весьма высокие чувствительность и производительность анализа, а в сочетании с пакетом методик прибор идеально подходит для регулярного скрининга пищевых продуктов в аналитических лабораториях и испытательных центрах для выявления остаточного содержания пестицидов.

**Условия анализа на содержание 23 пестицидов методом ВЭЖХ/МС/МС**

**Параметры ВЭЖХ:**

Прибор ..... Nexera UPLC с LCMS-8040  
 Колонка ..... Shim-pack XR ODC III  
 (150×2,0 мм, 2,2 мкм)  
 Температура колонки ..... 40°С  
 Подвижная фаза А ..... Формиат аммония  
 5 мМ/вода,  
 0,01% муравьиная кислота  
 Подвижная фаза В..... Формиат аммония  
 5 мМ/метанол,  
 0,01% муравьиная кислота  
 Градиент..... 95% А (0 мин) – 5% В (0 мин);  
 0% А (16 мин) – 100% В (16 мин);  
 0% А (16 мин) – 100% В (18 мин);  
 95% А (18,1 мин) – 5% В (18,1 мин);  
 95% А (20 мин) – 5% В (20 мин)  
 Скорость потока..... 0,4 мл/мин  
 Объем вводимой пробы ..... 32 мкл (2 мкл образца  
 + 30 мкл воды)  
 Промывка иглы..... 1000 мкл, метанол

**Параметры МС:**

Прибор ..... LCMS-8040  
 Ионизация ..... Электроспрей, режим  
 положительной и отрицательной

ионизации, время переключения  
 полярности ионизации 15 мс

Температура линии десольватации ..... 250°С  
 Температура нагревательного блока ..... 400°С  
 Поток газа-распылителя ..... 2 л/мин  
 Поток газа-осушителя ..... 15 л/мин  
 Время между измерениями..... 1 мс  
 Время измерения ..... 5 мс  
 SRM оптимизация ..... 1:1 вода: метанол:  
 10 мМ ацетат аммония  
 Скорость потока:..... 0,5 мл/ мин  
 Объем вводимой пробы ..... 0,2 мкл (раствор  
 стандартного образца  
 пестицида 0,01 мг/кг)

На сегодняшний день корпорация Shimadzu предлагает целый ряд решений и приборов для определения пестицидов в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. Все системы отличается традиционное японское качество, высокая достоверность и селективность анализа, они просты в освоении и эксплуатации, а возможность дооснащения специализированными базами данных и необходимыми аксессуарами превращает их в готовые анализаторы для определения пестицидов. Каждый пользователь может подобрать подходящее ему решение, исходя из своих аналитических задач, бюджета и загруженности лаборатории.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Chromatography Volume 2. Application Book Fast GC/GCMS, Shimadzu.
2. Тандемный газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-TQ8040, Брошюра, Shimadzu, C146-E251-RUS.
3. Gas Chromatograph Mass Spectrometer GCMS-TQ8040. Solutions, Брошюра, Shimadzu, C146-E260A.
4. Food, Beverages, Agriculture. Application Handbook, Брошюра, Shimadzu.
5. D.R.Baker, C.Titman, A.J.Barnes, N.J.Loftus, A.Mastoroudes, S.Hird. Multi-Residue Analysis of 210 pesticides in Food Samples by Triple Quadrupole UPLC –МС-МС. Shimadzu journal 1.
6. Фармаковский Д.А. Высокопроизводительные хромато-масс-спектрометры Shimadzu UFMS: Применение для анализа объектов окружающей среды, питьевой воды, пищевой и сельскохозяйственной продукции / Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013.
7. Жидкостной хромато-масс-спектрометр LCMS-8040, Брошюра, Shimadzu, C146-E188A-RUS.