

## El intercambio automatizado del Liner ALEX de Gerstel, y sus beneficios en el análisis de pesticidas por GC

### Introducción

En este estudio se fortificó un extracto de espinaca con 60 pesticidas, y se lo utilizó para revelar los efectos de los residuos no-volátiles de la matriz precipitados en el liner del puerto de inyección. El extracto crudo se inyecta repetidamente, sin limpieza previa, y los efectos de una discriminación de los analitos quedan demostrados después de solamente pocas inyecciones. Se pudo demostrar que el cambio automatizado del Liner, utilizando la tecnología del GERSTEL ALEX, ha restaurado el rendimiento original al sistema analítico, permitiendo el análisis rutinario sobre la base de GC con grandes números de extractos QuEChERS.

### Parte Experimental

**Instrumentación:** Los análisis fueron realizados utilizando un cromatógrafo 6890 GC equipado con un detector 5975 Mass Selective Detector de Agilent Technologies, un Sistema de inyección Coled Injection System (CIS 4), un sistema Automated Liner Exchange (ALEX) y un cambiarmuestras MultiPurpose Sampler (MPS), estos últimos de GERSTEL.

Cada unidad GERSTEL CIS 4 puede ser equipada con un ALEX, simplemente montando el accesorio al inyector. Las inyecciones de gran volumen con evaporación de solventes son posibles de la misma manera como los procedimientos conocidos con el CIS. El liner del puerto de inyección usado para el sistema ALEX es un liner estándar CIS y contiene un adaptador para el transporte. Este adaptador incluye un septo de inyección al liner reemplazable. El adaptador de transporte también sirve para cerrar y sellar herméticamente el liner al CIS, y para mantener el flujo de gas a través del puerto de inyección del GC y la columna. El automuestreador MPS viene equipado con un garfio el

cual sujeta y mueve el adaptador del transporte. Utilizando el MPS, el liner puede ser reemplazado automáticamente. Los liners de reemplazo se depositan en tubos de vidrio sellados y almacenados en una gradilla dedicada. El sistema ALEX puede ser configurado también con una caja de control manual, permitiendo un reemplazo manual fácil, sin la necesidad de herramientas.

**Preparación de la muestra:** Se homogenizó una muestra congelada de espinaca de cultivo orgánico y fue extraída con acetone nitrilo como fue descrito en el procedimiento QuEChERS [1]. El extracto crudo no se purificó, y ha sido fortificado con 50 pg/ $\mu$ L (50  $\mu$ g/Kg espinaca) con una mezcla de pesticidas, conteniendo unos 60 pesticidas diferentes. La solución resultante ha sido utilizada para las inyecciones repetidas con el sistema ALEX.

**Mediciones:** se inyectaron series de 5  $\mu$ L del extracto crudo y fortificado en el puerto ALEX/CIS para ser analizados. La primera serie incluyó 20 inyecciones con un cambio del liner después de 10 inyecciones. La segunda serie comprendía 20 inyecciones con un cambio del liner cada 5 inyecciones. Después de cada reemplazo del liner y al comienzo de cada secuencia se realizó una inyección para condicionar el liner. Los cromatogramas no fueron incluidos en la evaluación.

### Resultados y discusión

La figura 1 muestra los resultados de la primera serie de 20 inyecciones con un reemplazo del liner después de cada 10 inyecciones. Se muestran los resultados de cuatro compuestos, seleccionados específicamente porque no son afectados por los efectos de la matriz. No se ha considerado un patrón interno. Las desviaciones estándar relativas son aceptables, y mejoran cuando se utiliza un patrón interno en el cálculo, ver figura 2. En este caso se ha seleccionado tetraconazol como un patrón interno, que es también afectado por los efectos matriz. Para estos compuestos no es necesario un cambio automático del liner después de cada 10 inyecciones, y, como se puede observar, los valores no son influenciados — por el reemplazo del liner tampoco. Los valores de 48 de los 60 compuestos no son influenciados por los efectos de la matriz después de este número de inyecciones. La figura 3 muestra los resultados de la primera serie de 20 inyecciones con el cambio del liner después de 10 inyecciones. Los valores de cuatro compuestos son afectados fuertemente por los efectos de matriz. Para el dimetoato la matriz causó un aumento del valor determinado. Para todos los otros compuestos se pudo observar una reducción de las áreas de los picos. Los resultados no cambian si se realiza el cálculo sobre la base del patrón interno tetraconazol, ver la figura 4. Utilizando un patrón interno deuterado para cada uno de los compuestos críticos, podría mejorar la situación. Los

#### Condiciones analíticas

##### ALEX:

Liner: liner vacío sin ranura  
Inyección: 5 L para la inyección de grandes volúmenes

Neumática: 0,2 min ventilación del solvente (50 mL/min) Splitless 2,3 min.

Temperatura: 70 °C; 3 °C/s; 300 °C (3 min); 12 °C/s; 280 °C (10 min).

##### GC:

Horno: 70 °C (2 min); 25 °C/min; 150 °C; 3 °C/min; 200 °C; 8 °C/min; 280 °C (10 min)

Columna: 30 m Rxi-5ms (Restek); DI = 0,25 mm; DF = 0,25  $\mu$ m

Neumática: He, presión constante = 104,3 kPa; tiempo de retención normada (RTL) con chlorophyrisfos-methyl

##### Detector:

MSD Modo EI (impacto de electrones)  
SIM

## HAGA DESPEGAR SU PRODUCTIVIDAD



### Automatización inteligente para GC/MS y LC/MS

- ✓ Automatización con QuEChERS
- ✓ Introducción de muestras
- ✓ Preparación de muestras
- ✓ Concentración del analito
- ✓ Ahorre tiempo con PrepAhead
- ✓ Software completamente integrado

Pregúntenos como puede ayudarle la tecnología GERSTEL



**GERSTEL**

[www.gerstel.es](http://www.gerstel.es)

valores de 12 de los 60 compuestos son afectados por los efectos de matriz.

La variación de las áreas de picos y la desviación estándar relativa, de aquellos compuestos susceptibles a los efectos de matriz, pueden ser mejoradas significativamente, como puede observarse al comparar los resultados presentados en las figuras

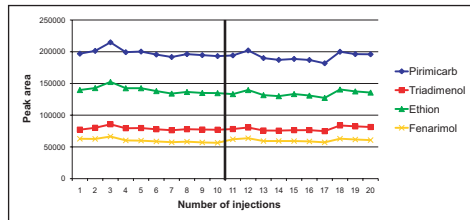
**Tabla 1:** Lista de analitos, sus tiempos de retención y masas. Se comparan las RSD calculados de 20 valores analíticos con un cambio del liner después de 10 y 5 análisis.

Analito	Tiempo [min]	Masa [amu]	cambio del Liner después de	
			10 análisis RSD [%]	5 análisis RSD [%]
Bifenilo	7,09	154	5,5	4,5
Orto-fenilfenol	8,79	170	1,0	2,1
Difenilamina	10,5	169	1,8	3,0
Clorofam	11,05	213	0,8	1,6
Trifluralina	11,64	306	1,3	1,5
Dimetoato	12,69	143	35,9	29,6
Etoxiquina	12,83	202	68,7	23,8
Terbutilazina	13,85	214	2,2	2,5
Propizamida	13,97	173	0,9	1,0
Pirimetanil	14,21	198	1,3	1,6
Clorotalonil	14,8	266	38,7	19,0
Pirimicarb	15,7	166	1,4	1,5
Clorpirifos metil	16,61	286	3,2	1,5
Carbaril	16,84	144	16,5	5,2
Metalaxil	17,37	160	0,8	2,1
Pirimiphos metil	18,3	290	1,5	1,0
Malation	18,79	173	2,7	2,5
Clorpirifos etil	19,24	314	1,1	0,7
Triadimefon	19,44	208	0,9	1,6
Tetraconazol	19,89	336	0,0	0,0
Ciprodinil	20,63	224	0,9	1,3
Pendimetalina	21,01	252	4,3	2,9
Penconazol	21,08	248	1,0	0,9
Tolilfluanaida	21,24	238	43,1	13,8
Tridimenol	21,73	168	1,2	2,0
Procimidona	21,98	283	1,0	1,1
Metidadiion	22,31	145	8,1	3,4
Endosulfan	22,68	237	1,4	1,7
Hexaconazol	23,57	214	0,9	1,3
Fludioxonil	24,12	248	1,4	1,3
Miclobutanil	24,5	179	1,2	1,6
Flusilazol	24,66	233	0,5	1,0
Bupirimate	24,84	273	3,4	3,2
Kresoxim metil	24,89	116	0,7	2,0
Endosulfan beta	25,19	237	7,0	2,3
Etió	25,98	231	1,9	1,3
Piretrina I	26,65	123	4,5	1,9
Endosulfan sulfato	26,78	387	20,7	9,3
Quinoxifen	26,79	307	1,2	0,6
Fenhexamida	26,92	177	2,2	2,8
Trifloxistrobina	27,26	116	3,1	3,8
Tebuconazol	27,46	250	0,9	0,7
Butóxido de piperonilo	27,88	176	1,2	2,1
Iprodiona	28,41	189	9,1	4,2
Fosmet	28,49	160	21,2	11,5
Bifentrina	28,82	181	0,7	1,5
Tebufenpirad	29,07	318	0,9	0,4
Fenazaquin	29,09	145	0,7	1,6
Piriproxifen	29,84	136	1,1	1,8
Mirex	29,86	272	25,8	9,5
Lambda cihalotrina	30,34	181	13,7	1,9
Fenarimol	30,42	251	1,9	0,9
Espiroclofen	31,33	312	9,1	3,8
Piridaben	31,5	147	1,5	1,5
Procloraz	31,77	180	3,7	4,9
Boscalida	32,71	140	1,1	1,0
Etofenprox	33,11	163	1,3	1,4
Difenoconazol I	35,06	323	1,3	1,0
Difenoconazol II	35,21	323	11,4	0,9
Azoxistrobin	36,47	344	2,1	0,7
Dimetomorf	37,37	301	1,3	1,0

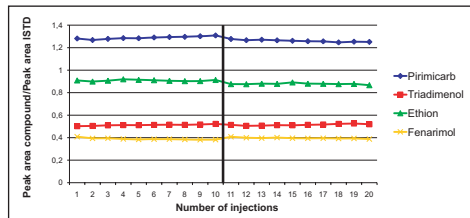
4 y 6, reemplazando del liner después de cada 5 inyecciones.

Se purificó el extracto con una amina-primaria-secundaria (PSA= primary secondary amine), con negro de humo grafitizado (GCP = graphitized carbon black) y con MgSO<sub>4</sub>, como fue descrito en el método QuEChERS [1]. En este caso, la limpieza no mejoró el rendimiento cromatográfico para la mayoría de los componentes críticos, y por ende sería consecuente de omitir el paso de limpieza.

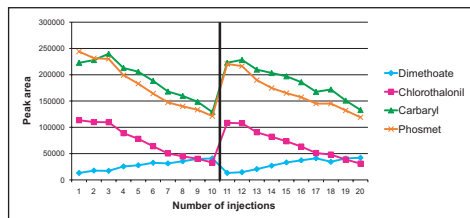
Cabe de notar, que la respuesta original de los compuestos críticos puede restaurarse mediante el reemplazo automatizado del liner, como puede observarse en las figuras 3, 4, 6 y 8. Esto claramente comprueba que el sistema ALEX funciona como



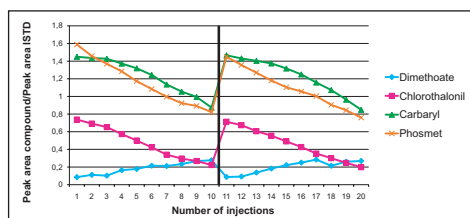
**Figura 1:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 10 inyecciones. Los resultados no son afectados por acumulación de la matriz en el Liner. Las áreas del pico no fueron corregidas por el patrón interno.



**Figura 2:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 10 inyecciones. Los resultados no son afectados por acumulación de la matriz en el Liner. Las áreas del pico fueron corregidas por el patrón interno.



**Figura 3:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 10 inyecciones. Las áreas del pico no fueron corregidas por el patrón interno.

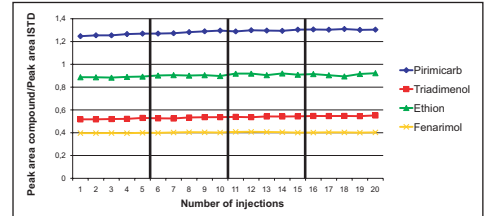


**Figura 4:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 10 inyecciones. Las áreas del pico fueron corregidas por el patrón interno.

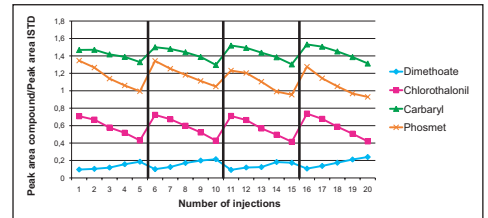
fue intencionado, y que es una herramienta potente para el manejo de las muestras con una alta carga de matriz.

## Conclusiones

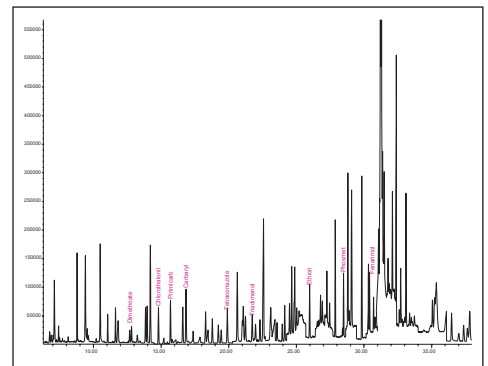
Se ha demostrado en este trabajo que el reemplazo automatizado del liner (ALEX) puede restaurar el rendimiento analítico para las determinaciones de pesticidas por GC/MS en extractos con altas



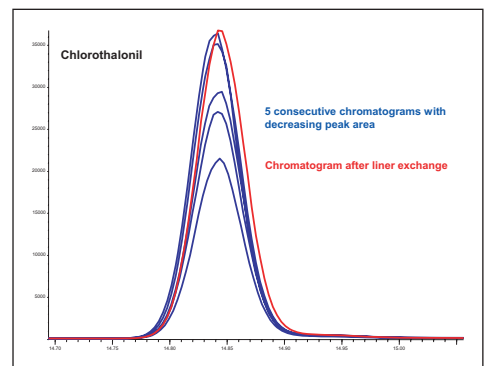
**Figura 5:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 5 inyecciones. Las áreas del pico fueron corregidas por el patrón interno.



**Figura 6:** Resultados de una serie de 20 inyecciones con intercambio del Liner cada 5 inyecciones. Las áreas del pico fueron corregidas por el patrón interno.



**Figura 7:** Cromatograma SIM de un extracto de espinaca fortificado con 50 pg/μL de 60 pesticidas.



**Figura 8:** Cromatograma SIM de clorotalonil antes y después del intercambio del Liner. El intercambio Liner restaura el rendimiento original.

cargas de matriz. Esta herramienta permite un análisis automatizado de un gran número de muestras que son relativamente “sucias”, sin la intervención manual y sin comprometer la exactitud de los resultados. ALEX provee posibilidades adicionales para la mayoría de los laboratorios que trabajan con pesticidas si se combina con otras técnicas, tales como añadiendo protectores del analito [3, 4, 5], utilizando una columna protectora o realizando un reflujo de la columna [6].

En resumen, ALEX permite al analista de exitosamente y productivamente analizar aun grandes series de muestras que contienen una cantidad significativa de matriz.

## Referencias

- [1] EN 15662:2008: “Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GCMS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – QuEChERS-method”
- [2] AOAC Official Method 2007.1: “Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate. Gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry”
- [3] M. Anastassiades, K. Mastovska, S.J. Lehotay: “Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides”, *J. Chromatogr. A* 1015 (2003), 163-184
- [4] K. Mastovska, S.J. Lehotay, M. Anastassiades: “Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes”, *Anal. Chem.* 77 (2005), 8129-8137
- [5] C. Sanchez-Brunete, B. Albero, G. Martin, J. Tadeo: “Determination of pesticide residues by GC-MS using analyte protectants to counteract the matrix effect”, *Anal. Sci.* 21 (2005), 1291-1296
- [6] L. Zhao, P.L. Wylie, J. Stevens: “Analysis of Pesticide Residues in Apple Using Agilent SampliQ QuEChERS EN Kits by GC/MS”, Agilent Technologies Publication 5990-4073EN

Oliver Lerch, Gerstel GmbH & Co. KG

**Gerstel, Alemania**

Anote el 311-102