



RESTEK

SHIMADZU

Analyse von Pestizidrückständen in pflanzlichen Inhaltsstoffen mittels Triple-Quadrupol GC-MS/MS

Riki Kitano¹, Tairo Ogura¹, Nicole Lock¹, Robert Clifford¹, Julie Kowalski², Jack Cochran², Dan Li²
1. Shimadzu Scientific Instruments, Inc. 2. Restek Corporation

Ursprünglich von Shimadzu Corporation in Zusammenarbeit mit Restek Corporation veröffentlicht.

Einführung

In den USA werden Nahrungsergänzungsmittel in zunehmendem Maße verwendet. Diese Produkte werden aus diversen getrockneten Pflanzen hergestellt, die aufgrund landwirtschaftlicher Praktiken Pestizidrückstände enthalten können. Zur Sicherung ihrer Qualität und um eine Exposition zu vermeiden, ist ihre Überwachung deshalb unerlässlich. Die Inhaltsstoffe liegen in getrocknetem Zustand vor, so dass die Standard-QuEChERS-Methoden [1] modifiziert werden müssen. Die beste Methode zur Trennung von Mehrstoffgemischen mit koextrahierten Störsubstanzen ist die Gaschromatografie. In Verbindung mit einem hochempfindlichen Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS/MS) lassen sich so Verunreinigungen im Spurenbereich nachweisen. In dieser Studie haben wir auf einem Triple-Quadrupol GC-MS/MS-System mit der modifizierten QuEChERS-Methode mehr als 200 Verbindungen gleichzeitig analysiert.

Materialien und Methoden

Pestizidstandards, interne Standards, Qualitätskontrollstandards und ein QuEChERS-Kit wurden von Restek erhalten:

- GC Multipesticid-Kit (Art.-Nr. 32562)
- QuEChERS Internal Standard Mix für die GC-MS Analyse (Art.-Nr. 33267)
- SV Internal Standard Mix (Art.-Nr. 31206)
- Q-sep QuEChERS Extraktions-Kit (Ursprüngliche Art.-Nr. 23991 wurde abgekündigt; siehe Art.-Nr. 25848)

Insgesamt wurden 232 Verbindungen (220 Pestizide, 6 interne Standards und 6 Qualitätskontrollstandards) analysiert. Kommerziell erhältliches Ginseng wurde als Matrix verwendet. Damit wurden matrixangepasste Kalibrierstandards (1 bis 200 ng/mL) und angereicherte Proben (jeweils zwei mit 10 ng/g und 50 ng/g) hergestellt. Kalibrierkurven (gewichtet 1/C) wurden mithilfe des internen Standards PCB52 generiert.

Eine MRM-Analysemethode wurde unter Verwendung der Smart Pesticides Database (Shimadzu) erstellt. Diese Datenbank enthält Retentionsindizes für alle registrierten Verbindungen und die Retentionszeiten lassen sich durch Analyse eines n-Alkan-Probgemischs vorhersagen (AART: Automatic Adjustment of Retention Time). Auf der Basis der erwarteten Retentionszeiten erzeugt Smart MRM ein optimales Zeitprogramm zur Datenerfassung (Abbildung 1).

Abbildung 1: Von Smart MRM erstelltes Zeitprogramm zur Datenerfassung



RESTEK

Restek GmbH . Bad Homburg v.d.H. . www.restek.com
Telefon 06172 2797-0 . info.de@restek.com

Extraktion und Reinigungsverfahren

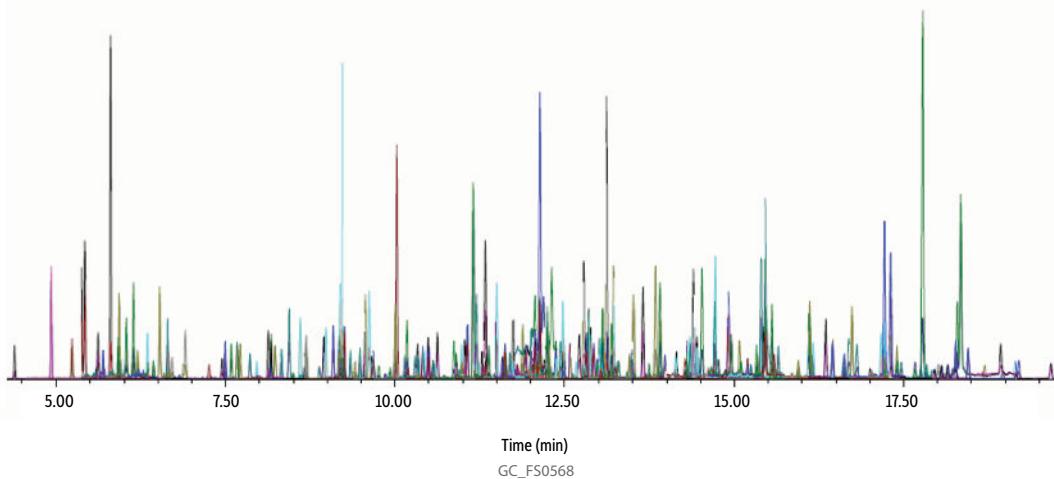
- 1.0 ± 0.05 g gemahlenes Ginsengpulver in 50-mL-Polypropylen-Zentrifugenrörchen einwiegen.
- 10 mL Wasser von HPLC-Qualität zugeben und das Röhrchen auf einem Vortex-Mischer kräftig schütteln.
- 10 mL des ACN/IS-Extraktionslösemittels zugeben.
- Röhrchen 15 Minuten stehen lassen.
- 4 g wasserfreies MgSO_4 und 1 g NaCl zugeben.
- Röhrchen auf einem mechanischen Schüttelapparat bei hoher Schüttelintensität 30 Minuten lang schütteln.
- Die 50-mL-Röhrchen bei 3000–4500 U/min 5 Minuten zentrifugieren.
- Die GCB/PSA (0.25 g/0.5 g) SPE-Säulen mit ca. 250 mg oben aufgebrachtem wasserfreiem Na_2SO_4 und dem 3-fachen Säulenvolumen Aceton konditionieren.
- Sammelgestell mit 15-mL-Einweg-Glaszentrifugenrörchen auf einem SPE-Vakuumverteiler einsetzen.
- 1.25 mL des ACN-Extrakts zugeben.
- Mit 1 mL Aceton spülen.
- Mit 12 mL eines Aceton-Toluol-Gemischs (3:1 Vol./Vol.) eluieren.
- Das Elutionsmittel vorsichtig (50°C) bis auf ca. 100 μL verdampfen.
- 500 μL Toluol zu den Leer-/angereicherten Proben, den Kalibrierstandardlösungen und den matrixangepassten Kalibrierstandards hinzufügen.
- 20 μL Qualitätskontrollstandards (12.5 $\mu\text{g/mL}$) und ca. 50 mg wasserfreies MgSO_4 zu allen Proben hinzufügen.
- 5 Sekunden lang auf dem Vortex-Mischer schütteln.
- Röhrchen 5 Minuten bei 3000 g zentrifugieren.
- Toluolextrakt mithilfe einer Pasteur-Pipette an die ALS GC-Fläschchen überführen.

Ergebnis und Diskussion

Matrixangepasste Kalibrierung

Das Chromatogramm in Abbildung 2 zeigt einen matrixangepassten 10-ng/mL-Kalibrierstandard. Von den 232 Verbindungen konnten 230 innerhalb von ± 0.1 Minuten der erwarteten Retentionszeit durch AART nachgewiesen werden. Die zwei verbleibenden Verbindungen, 1,4-Dichlorbenzol-d4 und Naphthalin-d8 aus den sechs Qualitätskontrollstandards, eluierten in weniger als 4 Minuten. Obwohl die Retentionszeiten verschoben waren, fielen sie innerhalb von ± 0.2 Minuten der erwarteten Retentionszeiten.

Abbildung 2: MRM-Chromatogramm des matrixangepassten 10-ng/mL-Kalibrierstandards (Interne Standards und Qualitätskontrollstandards sind nicht gezeigt.)



Säule Rx-5ms,30m,0.25mmID,0.25µm(Art.-Nr.13423)mitRxVorsäule5m,0.25mmID(Art.-Nr.10029)

mit SilTite µ-Union Säulenverbinder-Kit (Art.-Nr. 23885)

Probe GC Multipestizid-Kit (Art.-Nr. 32562)

Lösungsmittel: Toluol

Konz.: 10 ng/mL

Injektion

Injektionsvolumen: 2 µL gepulst splitlos

Liner: Topaz 3.5 mm ID Precision Inlet Liner m. Glaswolle (Art.-Nr. 23336)

Inj. Temp.: 250 °C

Pulsdruck: 248.2 kPa (36 psi)

Pulszeit: 1.5 min

Ofen

Ofentemperatur: 90 °C (1 min) bis 130 °C bei 30 °C/min bis 330 °C bei 10 °C/min (2 min)

Trägergas He, konstante Lineargeschwindigkeit

Lineargeschwindigkeit: 55 cm/sec

Detektor Shimadzu GCMS TQ8040

Transferleitungstemp.: 290 °C

Analysatortyp: Quadrupol

Ionenquellentemp.: 230 °C

Elektronenenergie: 70 eV

Ionisationsmodus: EI

Gerät Shimadzu GCMS-TQ8040

Anmerkungen Matrixangepasste Kalibrierstandards wurden in Ginseng hergestellt. Die Kalibrierkurven wurden nach der Methode mit internem Standard mit PCB52 als internem Standard generiert. Eine MRM-Analysemethode wurde unter Verwendung der Shimadzu Pestizid-Datenbank erstellt.

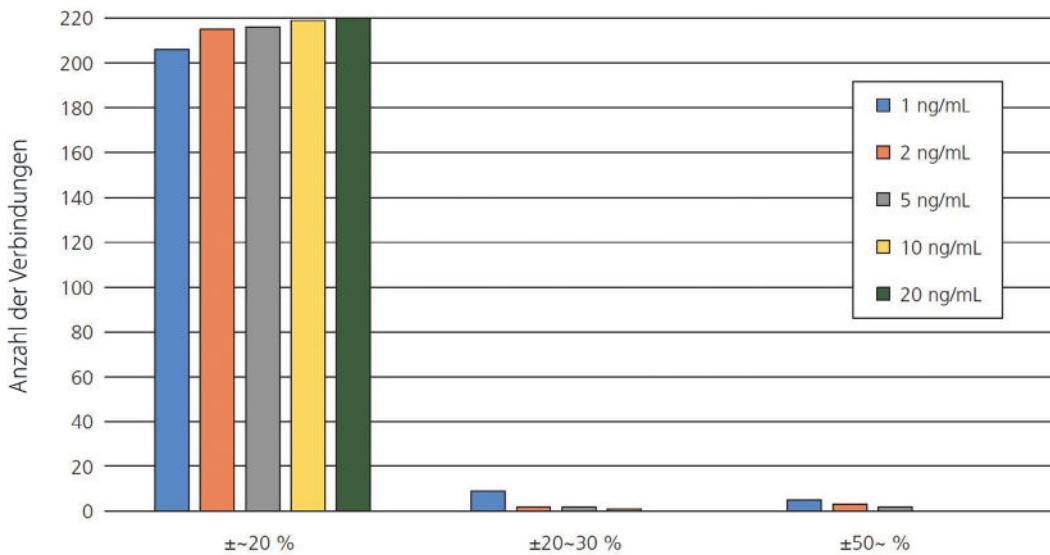
Obwohl die Gemische des Multipestizid-Kits für maximale Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit formuliert sind, kann die Stabilität dennoch zum Problem werden, wenn eine große Anzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen Funktionalitäten in einem Einzelmisch kombiniert werden. Das sollte bei der quantitativen Analyse berücksichtigt werden.

Danksagung Das Chromatogramm wurde von Shimadzu zur Verfügung gestellt. Publikation 3655-11615-10ANS (C146-E34), 1. Ausgabe, Dezember 2016. Residual Pesticides Analysis of Botanical Ingredients Using Gas Chromatography/Triple Quadrupole Mass Spectrometry. Riki Kitano, Tairo Ogura, Nicole Lock, Robert Clifford, Julie Kowalski, Jack Cochran, Dan Li

Die Kalibrierkurven wurden mithilfe von matrixangepassten Kalibrierstandards erstellt und die Rückrechnung und Linearität wurden anschließend ausgewertet.

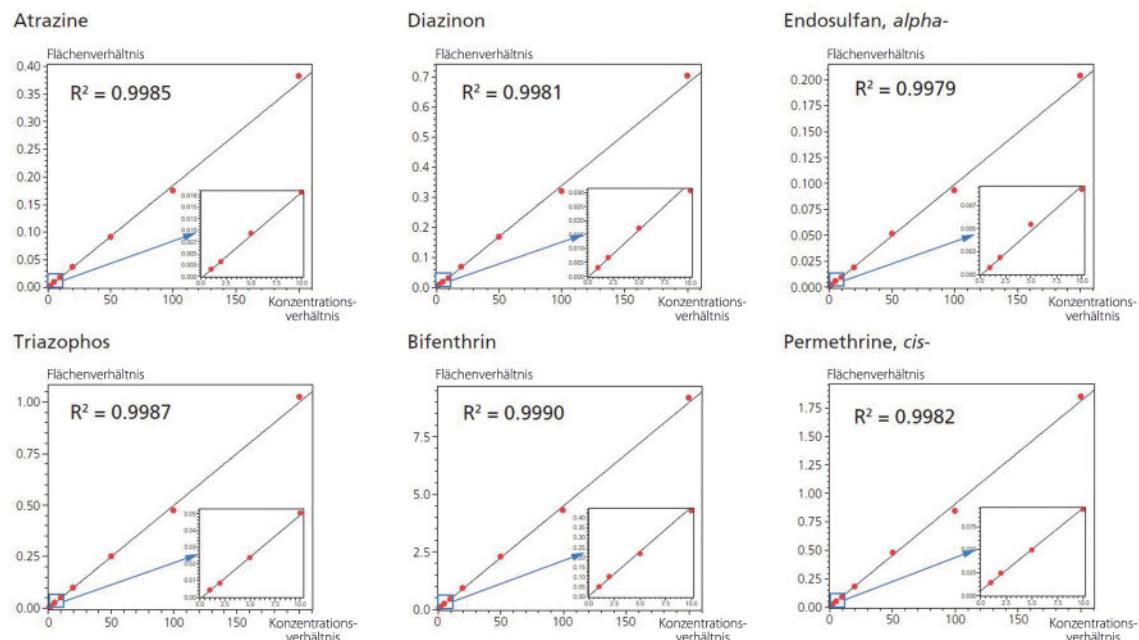
Die Rückrechnung wurde durchgeführt, indem die Konzentration jedes Kaliberpunkts berechnet wurde. Wenn die Konzentration den theoretischen Wert um $\pm 20\%$ übertraf, wurde der Kaliberpunkt unter Einbeziehung der beiden nächstliegenden Punkte interpoliert. Mehr als 93 % der Verbindungen mit einer Konzentration von 1 ng/mL lagen innerhalb von $\pm 20\%$ der theoretischen Berechnungen und alle Verbindungen mit Konzentrationen von 20 bis 200 ng/mL lagen innerhalb von $\pm 20\%$ (Abbildung 3).

Abbildung 3: Unterschied zwischen Rückrechnung und theoretischer Konzentration



Diese modifizierte QuEChERS-Methode umfasst Verdünnungsschritte, wobei die Proben um ein Viertel verdünnt werden. Zur Quantifizierung der 10-ng/g-Konzentration werden Kaliberpunkte mit 2 ng/g oder weniger benötigt. Die Kalibrierkurven zeigen selbst bei niedrigen Konzentrationen gute Linearität (Abbildung 4) und alle Bestimmungskoeffizienten (220 Pestizide) waren größer als 0.99.

Abbildung 4: Kalibrierkurven der sechs repräsentativen Verbindungen



Wiederfindung angereicherter Proben

Es wurden jeweils zwei angereicherte Proben von 10 ng/g und 50 ng/g hergestellt (10 ng/g-1, 10 ng/g-2, 50 ng/g-1, 50 ng/g-2) und die Wiederfindungsraten wurden aus dem Durchschnitt von drei aufeinander folgenden Datenpunkten für jede Probe bestimmt.

85 % der Verbindungen zeigten gute Wiederfindung zwischen 70 und 120 % bei 10 ng/g-1 und 50 ng/g-2. Wie oben erwähnt wurden die angereicherten Proben auf 2.5 ng/mL und 12.5 ng/mL verdünnt. Da die Kalibrierkurven gute Linearität bei niedrigen Konzentrationen zeigten und die modifizierte QuEChERS-Methode Interferenzen unterdrückte, ließen sich gute Wiederfindungsergebnisse erzielen. (Einige Verbindungen ließen sich nicht korrekt quantifizieren, da sie in der Matrix für die Kalibrierstandards ursprünglich enthalten waren. Der y-Abschnitt lag höher und diese Verschiebung kann zu fehlerhafter Quantifizierung führen, besonders bei niedrigen Konzentrationen. Über die Methode mit Zugabe von Standard wurden 16 Pestizide mit mehr als 10 ng/g in der Matrix nachgewiesen.)

In dieser Studie wurden die Wiederfindungsraten erneut geprüft und mit der qualitativen Information des relativen Ionenverhältnisses kombiniert. Die Ionenverhältnisse zwischen dem Zielanalyt und der Referenz wurden mit dem des 100-nug/g-Standards verglichen und gemäß SANCO/12571/2013 [2] ausgewertet. Danach wird die Verwendung des relativen Verhältnisses mit einem Toleranzbereich von ±30 % als Kriterium empfohlen.

Tabelle I zeigt die Wiederfindung und das relative Ionenverhältnis für alle Verbindungen und Abbildung 5 zeigt das Kombinationsdiagramm der Wiederfindung und des relativen Ionenverhältnisses, das aus dieser Tabelle generiert wurde. 76 % der Verbindungen in der Spalte 10 ng/g-1 lagen innerhalb von ±30 % des relativen Ionenverhältnisses mit guter Wiederfindung zwischen 70 und 120 %. Für 50 ng/g-2 lagen 83 % der Verbindungen innerhalb von ±30 % des relativen Ionenverhältnisses. Verbindungen mit schlechter Wiederfindung bzw. mit mehr als ±30 % Abweichung vom relativen Ionenverhältnis wurden untersucht.

Tabelle I: Wiederfindung und relatives Ionenverhältnis; Relative Ionenverhältnisse wurden für 100-nug/mL-Standardlösungen berechnet.

ID	Substanzname	Übergänge				Wiederfindung (Mittel aus n=3)				Relatives Ionenverhältnis (Mittel aus n=3)			
		Ziel	CE	Referenz	CE					10 ng/g-1	10 ng/g-2	50 ng/g-1	50 ng/g-2
1	2,3,5,6-Tetrachloranilin	228.9 > 158.0	18	230.9 > 158.0	22	72.5	67.0	61.4	68.8	93.6	97.2	98.9	101.1
2	2,4'-Methoxychlor	227.1 > 121.1	16	228.1 > 122.1	16	83.0	101.1	86.5	80.2	94.7	105.0	104.6	106.7
3	2-Phenylphenol	170.1 > 141.1	24	170.1 > 115.1	28	72.7	72.3	63.2	69.0	113.1	112.9	99.1	102.1
4	3,4-Dichloranilin	161.0 > 99.0	22	161.0 > 126.0	14	74.5	66.2	56.4	64.4	103.8	105.5	105.8	106.0
5	4,4'-Dichlorbenzophenon	139.0 > 111.0	14	139.0 > 75.0	26	77.4	83.2	73.5	73.8	97.5	104.7	102.0	100.3
6	4,4'-Methoxychlorolefin	308.0 > 238.1	16	310.0 > 238.1	20	84.4	94.8	85.7	83.0	99.4	101.0	100.0	98.4
7	Acequinocyl deg.	342.2 > 188.1	14	342.2 > 160.1	22	105.3	269.8	201.1	115.2	61.2	62.8	90.7	64.0
8	Acetochlor	223.1 > 132.1	22	223.1 > 147.1	10	77.5	88.3	77.4	77.1	109.0	104.1	102.8	106.2
9	Acrinathrin	289.1 > 93.0	14	181.1 > 152.1	26	102.5	121.4	91.0	82.4	87.0	94.7	92.3	95.1
10	Alachlor	188.1 > 160.1	10	188.1 > 132.1	18	74.1	87.2	77.8	74.1	114.7	107.2	97.3	103.5
11	Aldrin	262.9 > 191.0	34	262.9 > 193.0	28	86.0	66.9	65.2	74.3	79.8	101.1	104.6	93.2
12	Allidochlor	132.1 > 56.0	8	132.1 > 49.0	24	71.8	64.5	59.0	65.9	123.7	118.4	113.4	117.2
13	Anthrachinon	208.1 > 180.1	10	208.1 > 152.1	22	0.0	126.7	47.4	48.0	97.0	83.6	90.4	94.0
14	Atrazin	200.1 > 104.1	18	200.1 > 122.1	8	77.8	94.0	83.3	78.6	105.3	110.1	92.5	100.6
15	Azinphos-ethyl	160.1 > 132.1	4	160.1 > 77.0	18	91.4	115.5	94.5	86.5	102.1	94.8	100.0	98.7
16	Azinphos-methyl	160.1 > 132.1	6	160.1 > 77.0	20	84.1	124.7	93.0	83.3	89.6	103.3	98.2	100.0
17	Benfluralin	292.1 > 264.0	8	292.1 > 160.0	22	78.4	77.0	64.5	70.7	97.7	89.1	96.8	95.3
18	BHC, alpha-	180.9 > 144.9	16	218.9 > 182.9	8	62.5	50.4	58.2	66.1	99.0	104.0	99.2	104.3
19	BHC, beta-	180.9 > 144.9	16	218.9 > 182.9	8	69.6	87.6	76.8	71.8	102.2	102.9	98.9	104.1
20	BHC, delta-	180.9 > 144.9	16	218.9 > 182.9	8	28.6	87.6	69.0	67.8	102.5	104.3	106.4	104.2
21	BHC, gamma-	180.9 > 144.9	16	218.9 > 182.9	8	64.1	73.3	62.0	69.8	94.8	93.9	103.1	102.8
22	Bifenthrin	181.1 > 166.1	12	181.1 > 179.1	12	84.6	99.2	89.3	81.4	97.0	104.4	116.7	105.9
23	Bioallethrin	123.1 > 81.1	10	136.1 > 93.1	14	81.7	100.7	83.6	71.9	463.4	563.8	200.4	228.1
24	Biphenyl	154.1 > 128.1	22	154.1 > 115.1	24	90.0	67.9	56.2	65.1	105.5	105.1	106.3	106.0
25	Bromfenvinfos-methyl	294.9 > 109.0	16	296.9 > 109.0	16	85.5	98.5	84.2	77.6	103.5	92.2	100.9	102.7
26	Bromfenvinphos	266.9 > 159.0	14	268.9 > 161.0	16	78.4	97.8	88.2	79.2	102.1	94.7	100.9	102.3
27	Bromophos	330.9 > 315.9	14	328.9 > 313.9	18	70.9	86.2	77.2	76.4	104.6	98.6	97.2	98.6
28	Bromophos-ethyl	358.9 > 302.9	16	302.9 > 284.9	18	78.0	86.9	76.5	75.8	91.9	89.6	98.5	98.4

29	Bromopropylat	340.9 > 182.9	18	340.9 > 184.9	20	85.8	104.5	94.3	85.6	101.4	100.9	101.0	99.2
30	Bupirimat	273.1 > 108.1	16	273.1 > 193.1	8	94.4	102.8	92.2	87.0	82.0	98.3	98.1	92.8
31	Captafol	79.0 > 77.0	14	79.0 > 51.0	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
32	Captan	149.1 > 105.1	4	149.1 > 79.1	14	90.7	95.3	83.4	75.3	232.6	240.2	118.7	135.5
33	Carbophenothion	341.9 > 157.0	14	341.9 > 199.0	8	81.9	97.6	84.2	79.2	58.6	66.3	80.4	91.6
34	Carfentrazon-ethyl	340.1 > 312.1	14	312.1 > 151.1	24	85.3	100.6	94.0	87.3	81.5	81.8	101.9	94.7
35	Chlorbensid	125.0 > 99.0	18	127.0 > 89.0	18	80.3	83.4	73.5	71.8	86.9	93.5	96.8	99.3
36	Chlordan, cis-	374.8 > 265.9	26	372.8 > 265.9	22	76.4	84.2	76.6	77.1	94.8	99.2	105.3	101.1
37	Chlordan, trans-	374.8 > 265.9	26	372.8 > 265.9	22	76.6	77.3	75.9	72.9	96.3	106.5	103.2	102.7
38	Chlorfenapyr	247.1 > 227.0	16	247.1 > 200.0	24	84.3	114.9	87.1	85.0	51.3	71.3	112.2	98.6
39	Chorfenson	175.0 > 111.0	12	301.9 > 175.0	8	77.0	89.1	81.4	76.4	99.5	100.6	100.5	98.0
40	Chlorfenvinphos, (E)-	323.0 > 267.0	16	267.0 > 159.0	18	110.3	114.8	74.7	72.9	270.4	484.8	103.9	99.9
41	Chlorfenvinphos, (Z)-	323.0 > 267.0	16	267.0 > 159.0	18	85.5	96.6	82.7	78.5	105.8	101.5	104.8	101.2
42	Chlorobenzilat	251.0 > 139.0	14	139.0 > 75.0	26	87.5	106.9	88.9	80.3	98.3	92.0	100.1	101.1
43	Chloroneb	206.0 > 141.0	20	193.0 > 113.0	18	65.4	59.8	59.8	68.6	111.1	110.8	107.9	105.9
44	Chlorothalonil	263.9 > 168.0	24	263.9 > 228.8	18	N.D.	N.D.	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	82.3	N.D.
45	Chlorpropham	213.1 > 171.1	6	127.1 > 92.0	18	77.7	81.7	72.5	73.3	99.6	101.7	99.0	101.4
46	Chlorpyrifos	313.9 > 257.9	14	313.9 > 285.9	8	71.2	77.8	74.9	74.2	100.5	93.8	93.6	95.7
47	Chlorpyrifos-methyl	285.9 > 93.0	22	287.9 > 93.0	22	77.0	89.3	73.1	75.3	92.9	91.7	102.6	98.0
48	Chlorthal-dimethyl	298.9 > 220.9	24	300.9 > 222.9	26	78.8	81.9	77.3	73.7	90.7	95.7	96.1	99.9
49	Chlorthiophos-1	256.9 > 239.0	14	256.9 > 193.0	22	91.4	108.5	84.2	83.5	8.4	49.4	77.2	68.6
50	Chlorthiophos-2	324.9 > 268.9	14	268.9 > 205.0	18	76.1	96.8	84.6	80.0	73.8	79.3	95.8	101.5
51	Chlorthiophos-3	324.9 > 268.9	14	268.9 > 205.0	18	78.4	100.2	86.8	77.8	92.6	85.9	100.8	97.8
52	Chlozolinat	258.9 > 188.0	14	330.9 > 258.9	6	75.6	82.2	75.9	76.1	91.7	98.3	103.8	104.3
53	Clomazon	204.1 > 107.0	20	204.1 > 78.0	26	72.7	72.2	70.9	74.9	100.7	99.6	101.8	98.6
54	Coumaphos	362.0 > 109.0	16	362.0 > 226.0	14	90.1	110.4	98.2	89.7	84.4	84.7	94.5	94.9
55	Cycloat	154.2 > 72.0	6	215.1 > 154.2	4	69.8	66.7	61.2	69.5	89.3	89.9	93.3	94.0
56	Cyfluthrin-1	226.1 > 206.1	14	163.1 > 127.1	6	92.8	111.7	98.2	92.1	105.2	118.8	100.9	96.1
57	Cyfluthrin-2	226.1 > 206.1	14	163.1 > 127.1	6	92.5	113.1	91.9	90.2	124.6	121.5	105.1	97.6
58	Cyfluthrin-3	226.1 > 206.1	14	163.1 > 127.1	6	81.4	96.8	92.5	81.7	117.8	160.7	124.5	128.0
59	Cyfluthrin-4	226.1 > 206.1	14	163.1 > 127.1	6	76.5	95.7	106.8	88.7	167.1	159.4	121.8	126.4
60	Cyhalothrin, lambda-	208.1 > 181.1	8	197.1 > 141.0	12	88.4	108.0	92.1	85.5	99.2	113.2	99.5	96.9
61	Cypermethrin-1	163.1 > 127.1	6	163.1 > 109.1	22	96.0	113.8	94.6	89.9	108.8	93.7	117.4	111.3
62	Cypermethrin-2	163.1 > 127.1	6	163.1 > 109.1	22	89.6	119.7	98.0	88.7	99.2	113.1	94.8	100.1
63	Cypermethrin-3	163.1 > 127.1	6	163.1 > 109.1	22	75.9	124.9	103.1	96.9	126.1	114.1	96.6	104.1
64	Cypermethrin-4	163.1 > 127.1	6	163.1 > 109.1	22	76.6	100.1	84.6	81.5	115.3	119.9	124.9	120.1
65	Cyprodinil	224.1 > 197.1	22	224.1 > 131.1	14	82.0	88.9	80.0	71.2	138.1	117.5	100.5	112.6
66	DDD, o,p'-	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	83.6	96.0	79.8	75.3	87.0	86.6	100.1	99.1
67	DDD, p,p'-	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	80.2	94.6	83.6	78.2	104.4	98.8	102.6	104.3
68	DDE, o,p'-	246.0 > 176.0	30	248.0 > 176.0	28	73.7	83.1	75.7	71.7	101.7	97.9	99.0	100.3
69	DDE, p,p'-	246.0 > 176.0	30	317.9 > 248.0	24	76.9	99.7	76.2	73.5	101.1	93.8	98.8	98.3
70	DDT, o,p'-	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	79.0	89.1	78.0	74.3	93.9	97.6	100.1	101.2
71	DDT, p,p'-	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	75.2	95.1	80.7	75.8	96.8	95.0	102.9	97.7
72	Deltamethrin	252.9 > 93.0	20	252.9 > 171.9	8	83.8	109.4	92.2	85.3	99.9	99.3	102.5	99.7
73	Di-allat-1	234.1 > 150.0	20	234.1 > 192.1	14	75.3	66.5	63.3	70.7	93.8	93.0	100.9	103.3
74	Di-allat-2	234.1 > 150.0	20	234.1 > 192.1	14	72.4	65.1	63.0	70.5	88.9	107.7	100.0	94.1
75	Diazinon	304.1 > 179.1	10	304.1 > 162.1	8	76.4	70.3	69.5	74.4	62.3	80.6	97.9	86.4
76	Dichlobenil	170.9 > 100.0	24	170.9 > 136.0	14	71.2	65.3	58.2	65.4	96.5	97.4	96.5	98.2
77	Dichlofuanid	223.9 > 123.1	8	223.9 > 77.0	28	65.0	71.1	57.8	56.9	75.4	87.4	94.4	101.7

78	Dicloran	206.0 > 176.0	10	206.0 > 124.0	24	78.1	76.6	69.7	77.0	79.0	87.7	100.6	91.0
79	Dieldrin	276.9 > 241.0	8	262.9 > 193.0	34	80.2	80.3	89.0	85.0	154.2	185.9	102.7	91.4
80	Dimethachlor	197.1 > 148.1	10	199.1 > 148.1	10	78.4	90.6	77.9	76.8	99.6	89.1	100.2	101.6
81	Diphenamid	239.1 > 167.1	8	239.1 > 72.0	16	94.7	96.0	88.3	79.8	126.1	123.6	112.2	115.5
82	Diphenylamin	169.1 > 66.0	24	169.1 > 77.0	28	78.2	74.6	65.6	71.1	85.3	99.9	98.3	100.6
83	Disulfoton	186.0 > 153.0	6	186.0 > 97.0	16	71.4	66.2	64.6	78.9	142.4	124.1	107.9	85.8
84	Edifenphos	173.0 > 109.0	10	310.0 > 173.0	14	82.6	103.7	91.0	83.6	97.9	94.6	100.3	98.2
85	Endosulfanether	240.9 > 205.9	16	238.9 > 203.9	16	62.7	64.4	67.2	69.5	126.7	95.3	104.8	101.2
86	Endosulfansulfate	271.8 > 236.9	18	386.8 > 252.9	16	83.8	88.4	87.0	85.1	42.5	55.6	83.3	85.8
87	Endosulfan, alpha-	194.9 > 160.0	8	194.9 > 125.0	24	74.0	80.0	75.6	80.7	77.6	76.9	92.3	83.4
88	Endosulfan, beta-	194.9 > 160.0	8	194.9 > 125.0	24	83.1	99.4	81.6	81.7	102.1	67.3	93.2	100.2
89	Endrin	262.9 > 193.0	28	262.9 > 228.0	22	84.1	89.9	77.2	75.3	50.2	49.4	85.3	88.2
90	Endrinaldehyde	249.8 > 214.9	26	344.9 > 244.9	16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
91	Endrinketon	316.9 > 244.9	20	314.9 > 242.9	18	73.4	91.5	84.1	88.0	108.9	95.4	107.6	101.9
92	EPN	169.1 > 140.9	8	169.1 > 77.0	22	90.3	107.4	89.2	82.3	94.3	102.9	100.2	98.8
93	Ethalfluralin	276.0 > 202.0	18	316.1 > 276.0	10	73.3	67.7	63.0	67.1	95.2	96.4	100.9	100.6
94	Ethion	230.9 > 129.0	24	230.9 > 174.9	14	81.4	97.1	84.2	77.9	118.3	108.6	101.8	102.6
95	Etofenprox	163.1 > 135.1	10	163.1 > 107.1	18	87.1	101.1	95.6	87.3	97.4	103.1	98.8	97.8
96	Etridiazol	210.9 > 182.9	10	210.9 > 139.9	22	70.0	60.1	58.0	66.9	88.2	102.0	102.0	100.4
97	Fenamiphos	303.1 > 195.1	8	288.1 > 260.1	6	88.7	104.6	99.3	87.1	120.9	106.0	96.8	100.1
98	Fenarimol	251.0 > 139.0	14	330.0 > 139.0	8	83.9	106.7	96.5	89.4	97.4	92.6	99.3	96.0
99	Fenchlorphos	284.9 > 269.9	16	286.9 > 271.9	18	80.5	81.4	71.5	74.8	89.8	83.8	99.1	97.2
100	Fenitrothion	277.0 > 260.0	6	260.0 > 125.1	12	78.0	89.3	79.3	75.8	104.9	99.2	111.4	109.6
101	Fenpropathrin	265.1 > 210.1	12	265.1 > 89.0	28	90.3	102.8	96.8	88.2	68.9	75.9	90.9	94.4
102	Fenson	141.0 > 77.0	16	267.9 > 141.0	6	78.3	88.0	77.9	74.5	91.3	92.7	100.8	96.8
103	Fenthion	278.0 > 169.0	14	278.0 > 125.0	20	80.4	81.9	78.2	76.0	93.9	96.0	102.2	104.1
104	Fenvalerat-1	225.1 > 147.1	10	419.1 > 225.1	6	82.2	100.7	94.6	88.9	95.5	92.4	103.2	99.3
105	Fenvalerat-2	225.1 > 147.1	10	419.1 > 225.1	6	75.7	106.7	93.1	86.5	73.5	70.0	86.2	89.7
106	Fipronil	366.9 > 212.9	30	368.9 > 214.9	30	92.8	113.2	99.5	82.8	93.8	96.2	88.0	96.7
107	Fluazifop-P-butyl	282.1 > 91.0	18	383.1 > 282.1	14	77.4	94.0	89.0	80.6	101.9	96.4	99.6	100.5
108	Fluchloralin	306.0 > 264.0	8	326.0 > 63.0	16	76.4	78.4	76.9	75.1	95.8	96.0	90.4	96.5
109	Flucythrinate-1	157.1 > 107.1	12	199.1 > 107.1	22	86.9	111.9	95.6	87.3	119.8	120.4	107.1	105.2
110	Flucythrinate-2	157.1 > 107.1	12	199.1 > 107.1	22	89.4	111.0	96.0	86.6	105.1	108.4	102.6	104.6
111	Fludioxonil	248.0 > 127.0	26	248.0 > 154.0	20	94.1	110.3	96.5	86.1	91.9	101.1	98.1	96.0
112	Fluquinconazol	340.0 > 298.0	20	340.0 > 313.0	14	85.2	107.0	98.9	88.9	97.7	98.5	101.4	101.1
113	Fluridon	328.1 > 259.0	24	328.1 > 127.0	24	91.5	117.7	100.3	91.4	80.1	77.3	93.4	95.7
114	Flusilazol	233.1 > 165.1	14	233.1 > 152.1	14	78.1	93.3	84.9	83.2	105.9	91.5	94.8	95.4
115	Flutolanil	173.0 > 95.0	26	281.1 > 173.0	12	84.1	108.0	93.4	84.7	104.1	101.1	100.0	99.8
116	Flutriafol	219.1 > 123.1	14	219.1 > 95.0	28	82.9	109.6	89.8	84.2	120.1	115.2	103.9	103.9
117	Fluvalinat-1, tau-	250.1 > 55.0	18	250.1 > 200.1	16	86.7	112.8	91.9	85.5	79.4	79.9	90.8	90.4
118	Fluvalinat-2, tau-	250.1 > 55.0	18	250.1 > 200.1	16	90.4	112.0	89.1	83.9	89.6	95.5	102.5	104.7
119	Folpet	259.9 > 130.0	14	261.9 > 130.0	18	65.2	82.9	72.8	67.0	97.2	89.1	99.1	98.3
120	Fonofos	246.0 > 137.1	6	246.0 > 109.1	18	76.6	74.7	65.8	71.4	106.8	97.6	102.1	101.2
121	Heptachlor	271.8 > 236.9	20	273.8 > 238.9	16	68.6	65.4	65.0	68.6	92.3	102.0	104.0	101.2
122	Heptachlor-exo-epoxid	352.8 > 262.9	14	352.8 > 316.9	10	81.1	80.4	71.8	79.1	33.7	39.0	88.6	71.5
123	Hexachlorbenzol	283.8 > 248.8	24	283.8 > 213.8	28	45.7	28.8	48.1	62.3	101.4	100.7	102.7	99.3
124	Hexazinon	171.1 > 71.0	16	171.1 > 85.0	16	93.2	112.9	96.1	88.2	105.3	101.3	104.0	105.2
125	Iodofenphos	376.9 > 361.8	22	376.9 > 331.8	32	80.0	86.8	75.8	74.2	83.8	102.3	97.3	97.1
126	Iprodion	314.0 > 245.0	12	314.0 > 56.0	22	110.5	156.0	102.0	89.9	91.0	99.9	102.2	107.0

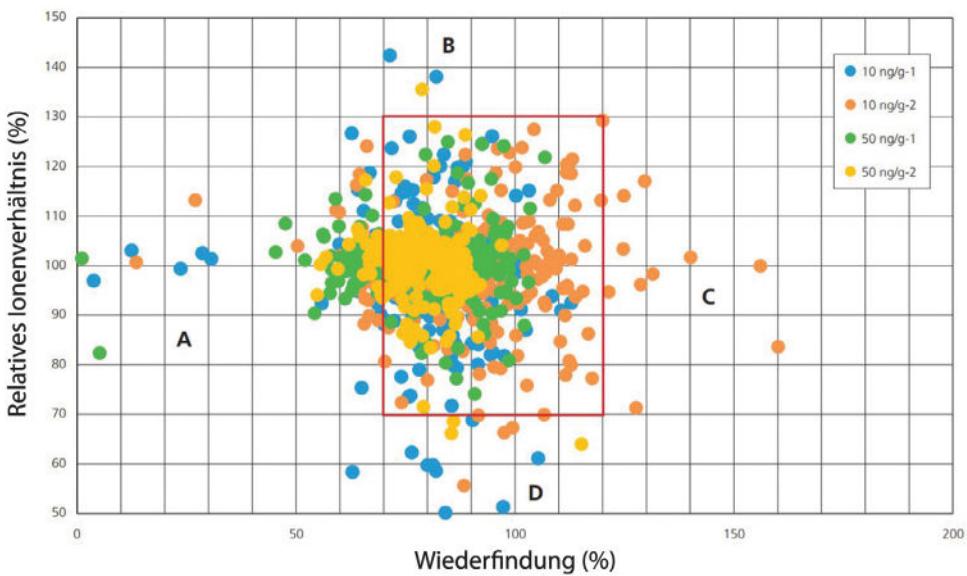
127	Isazofos	257.0 > 162.0	8	257.0 > 119.0	18	80.0	87.4	74.4	74.7	109.5	107.1	96.0	102.6
128	Isodrin	192.9 > 157.0	20	262.9 > 192.9	28	76.4	73.7	67.4	71.2	88.2	99.0	110.1	98.6
129	Isopropalin	280.1 > 238.1	8	280.1 > 133.1	18	76.5	88.1	73.6	71.4	89.8	82.7	97.9	106.1
130	Lenacil	153.1 > 136.1	14	153.1 > 82.1	16	85.1	103.2	97.5	85.7	109.0	108.9	124.1	111.8
131	Leptophos	376.9 > 361.9	24	374.9 > 359.9	24	86.8	102.6	89.0	82.6	95.4	99.8	101.9	103.0
132	Linuron	248.0 > 61.0	16	250.0 > 61.0	16	68.3	84.7	77.7	77.9	98.3	83.1	105.8	108.6
133	Malathion	173.1 > 99.0	14	158.1 > 125.0	10	79.9	87.3	77.6	75.3	95.2	97.4	101.3	100.9
134	Metalaxyl	249.2 > 190.1	8	249.2 > 146.1	22	83.5	88.7	89.5	81.1	103.0	122.4	104.0	100.7
135	Metazachlor	209.1 > 132.1	18	211.1 > 132.1	20	83.3	93.2	83.8	80.1	97.8	100.1	101.6	104.8
136	Methacrifos	208.0 > 180.0	8	240.0 > 208.0	4	75.6	68.7	62.9	67.2	93.3	89.0	95.3	101.8
137	Methoxychlor	227.1 > 169.1	24	227.1 > 212.1	14	82.8	101.8	90.8	83.5	109.0	108.5	103.5	103.2
138	Metolachlor	238.1 > 162.1	12	238.1 > 133.1	26	77.0	89.0	77.9	75.4	104.8	96.6	101.4	102.3
139	Mevinphos-1	192.0 > 127.0	12	127.0 > 95.0	18	75.7	70.7	64.1	71.4	95.8	104.8	103.6	102.2
140	MGK 264-1	164.1 > 93.0	10	164.1 > 80.0	24	112.8	102.9	86.2	81.3	92.5	104.4	108.1	104.7
141	MGK 264-2	164.1 > 98.0	12	164.1 > 67.0	8	74.8	89.7	79.3	78.2	116.0	100.8	93.7	96.0
142	Mirex	271.8 > 236.8	18	273.8 > 238.8	18	71.4	80.4	73.6	71.2	99.9	97.3	100.7	99.6
143	Myclobutanil	179.1 > 125.0	14	179.1 > 152.0	8	83.7	104.4	90.8	84.1	122.4	127.5	112.5	108.8
144	N-(2,4-dimethylphenyl)formamid	149.1 > 106.1	16	149.1 > 121.1	6	86.6	88.5	73.0	71.4	334.2	367.6	157.5	169.6
145	Nitralin	316.1 > 274.0	8	274.0 > 169.0	12	101.1	116.0	95.4	87.2	98.7	104.0	106.2	97.4
146	Nitrofen	202.0 > 139.0	24	282.9 > 253.0	12	83.4	91.9	85.9	77.0	89.0	95.2	99.6	104.3
147	Nonachlor, cis-	406.8 > 299.9	24	406.8 > 334.9	16	80.0	91.3	79.8	77.0	59.7	48.5	84.3	87.0
148	Nonachlor, trans-	406.8 > 299.9	24	406.8 > 334.9	16	74.8	86.0	80.8	78.2	58.4	72.4	82.3	84.6
149	Norflurazon	303.0 > 145.0	22	145.0 > 95.0	18	94.7	111.0	98.7	85.0	92.7	95.4	99.2	100.8
150	Oxadiazon	258.0 > 175.0	8	302.0 > 175.0	14	78.8	88.7	84.7	76.9	95.1	101.4	100.4	103.2
151	Oxyfluorfen	361.0 > 300.0	14	361.0 > 317.0	6	101.4	106.2	90.9	80.4	91.2	97.7	101.4	102.1
152	Paclobutrazol	236.1 > 125.0	14	236.1 > 167.0	10	92.2	116.7	92.8	86.1	98.0	86.2	100.9	100.1
153	Parathion	291.1 > 137.0	6	291.1 > 81.0	24	99.8	96.8	80.7	76.0	100.1	115.2	104.9	108.1
154	Parathion-methyl	263.0 > 109.0	14	263.0 > 246.0	6	85.5	91.6	74.2	77.4	71.7	69.8	96.2	93.7
155	Pebulat	161.1 > 128.1	6	128.1 > 57.0	6	64.1	59.1	56.9	66.7	115.3	111.1	101.3	101.7
156	Penconazol	248.1 > 157.1	26	159.1 > 123.1	22	90.9	92.6	75.3	75.4	90.0	94.4	97.6	97.5
157	Pendimethalin	252.1 > 162.1	10	252.1 > 191.1	8	84.0	84.2	73.9	73.8	89.5	98.9	102.2	104.0
158	Pentachloranilin	262.9 > 191.9	22	264.9 > 193.9	18	23.6	83.6	52.0	72.4	99.4	99.0	101.1	98.8
159	Pentachloranisol	279.9 > 236.8	26	279.9 > 264.8	12	69.0	65.8	60.2	67.9	102.8	93.3	101.7	101.4
160	Pentachlorbenzol	249.9 > 214.9	18	249.9 > 176.9	26	59.9	27.0	47.6	62.0	104.3	113.2	108.4	104.3
161	Pentachlorbenzonitril	274.8 > 239.8	18	272.8 > 202.9	30	69.3	65.6	63.2	68.7	90.1	88.2	96.3	95.7
162	Pentachlorthioanisol	295.8 > 262.9	14	295.8 > 245.8	30	55.8	75.7	62.7	69.7	92.4	96.3	94.9	93.5
163	Permethrin, cis-	183.1 > 153.1	14	183.1 > 168.1	14	86.6	112.1	96.8	87.5	101.7	108.3	99.5	100.2
164	Permethrin, trans-	183.1 > 153.1	14	183.1 > 168.1	14	96.0	131.5	97.0	88.4	100.4	98.3	103.6	102.4
165	Perthan	223.2 > 167.1	14	223.2 > 193.1	28	85.3	92.7	81.9	78.1	97.1	106.8	102.3	100.3
166	Phenothrin-1	183.1 > 153.1	14	183.1 > 168.1	14	N.D.	N.D.	N.D.	84.8	N.D.	N.D.	111.5	92.4
167	Phenothrin-2	183.1 > 153.1	14	183.1 > 168.1	14	100.7	113.7	95.7	86.7	101.4	112.1	105.1	100.1
168	Phorat	260.0 > 75.0	8	231.0 > 129.0	24	74.3	63.8	61.9	69.7	92.7	116.3	99.8	101.6
169	Phosalon	182.0 > 102.0	14	182.0 > 111.0	14	86.3	101.6	93.9	84.4	117.0	123.8	101.2	104.5
170	Phosmet	160.0 > 77.0	24	160.0 > 105.0	18	86.7	105.4	92.6	83.0	100.8	100.1	103.5	101.2
171	Piperonylbutoxid	176.1 > 131.1	12	176.1 > 117.1	20	84.1	112.8	92.1	85.9	104.9	118.6	102.2	102.3
172	Pirimiphos-ethyl	304.1 > 168.1	12	318.1 > 166.1	12	78.1	94.3	79.1	73.8	83.5	84.4	97.4	105.8
173	Pirimiphos-methyl	290.1 > 125.0	22	290.1 > 233.1	12	80.4	88.9	78.5	76.1	93.3	92.5	101.2	99.4
174	Pretilachlor	262.1 > 202.1	10	238.1 > 162.1	10	77.0	95.2	86.0	79.7	109.6	79.5	93.4	102.5

175	Prochloraz	180.1 > 138.1	12	180.1 > 69.0	20	68.1	110.1	85.4	81.5	106.2	102.1	91.1	91.2
176	Procymidone	283.0 > 96.0	10	285.0 > 96.0	10	12.4	140.1	78.8	79.4	103.0	101.7	104.7	101.8
177	Prodiamine	321.1 > 279.1	6	321.1 > 203.1	10	86.1	94.7	81.6	78.3	88.5	88.3	93.6	99.0
178	Profenofos	338.9 > 268.9	18	336.9 > 266.9	14	87.1	93.5	90.0	85.6	107.6	107.6	93.3	91.1
179	Profluralin	318.1 > 199.1	16	318.1 > 55.0	22	66.3	64.9	65.7	74.8	105.2	95.9	97.6	91.7
180	Propachlor	176.1 > 57.0	8	176.1 > 77.0	24	74.9	76.4	67.3	71.4	114.9	106.5	103.8	102.7
181	Propanil	217.0 > 161.0	10	160.9 > 126.0	18	93.5	105.3	91.4	78.7	100.7	106.9	95.8	104.6
182	Propargite	173.1 > 135.1	16	173.1 > 107.1	24	88.0	98.7	90.8	85.5	120.0	122.8	74.1	66.1
183	Propisochlor	223.1 > 132.1	20	223.1 > 147.1	8	83.7	90.8	79.4	77.9	91.0	100.1	98.4	101.0
184	Propyzamid	172.9 > 109.0	26	172.9 > 74.0	28	83.0	91.4	77.1	76.5	98.7	100.0	108.7	106.3
185	Prothiofos	266.9 > 238.9	10	309.0 > 238.9	14	74.3	88.9	78.0	73.9	102.4	94.4	102.7	101.2
186	Pyraclofos	194.0 > 138.0	22	360.1 > 194.0	14	91.6	111.4	97.0	87.0	84.1	89.9	99.3	100.1
187	Pyrazophos	221.1 > 193.1	12	221.1 > 149.1	14	88.7	111.9	97.3	86.1	101.7	96.0	99.9	103.7
188	Pyridaben	147.1 > 117.1	22	147.1 > 132.1	14	87.5	106.4	92.5	84.1	99.2	105.1	102.0	102.5
189	Pyridaphenthion	340.0 > 199.1	8	199.1 > 92.0	16	100.2	120.0	95.0	89.3	114.1	129.2	109.5	107.5
190	Pyrimethanil	198.1 > 118.1	28	198.1 > 158.1	18	74.4	82.5	75.3	73.2	95.2	99.1	96.4	98.5
191	Pyriproxyfen	136.1 > 96.0	14	226.1 > 186.1	14	81.3	91.9	92.8	84.4	59.7	78.1	88.1	84.8
192	Quinalphos	146.1 > 118.0	10	146.1 > 91.0	24	71.7	86.6	79.6	72.9	204.6	155.7	122.4	117.8
193	Quintozene	294.8 > 236.8	16	264.8 > 236.8	10	61.7	0.0	18.5	71.1	100.1	100.7	101.5	100.3
194	Resmethrin-1	171.1 > 128.1	12	171.1 > 143.1	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
195	Resmethrin-2	171.1 > 143.1	6	171.1 > 128.1	14	85.8	96.4	85.8	78.1	86.0	97.9	95.6	100.0
196	Sulfotep	322.0 > 294.0	4	322.0 > 202.0	10	79.1	71.8	65.5	71.8	94.6	98.9	98.0	95.0
197	Sulprofos	322.0 > 156.0	8	156.0 > 108.0	28	80.7	97.3	86.0	83.2	101.1	95.9	97.3	95.1
198	Tebuconazol	250.1 > 125.1	22	250.1 > 153.1	12	76.8	82.9	68.1	71.6	112.5	96.6	98.9	98.1
199	Tebufenpyrad	333.1 > 171.1	20	333.1 > 276.1	8	87.7	105.2	96.7	84.7	97.6	97.3	94.6	95.6
200	Tecnazene	260.9 > 202.9	14	202.9 > 85.0	24	78.8	59.9	59.7	72.4	93.9	99.1	96.8	95.8
201	Tefluthrin	177.0 > 127.1	16	177.0 > 137.1	16	79.0	81.2	67.5	72.5	92.6	94.9	101.0	98.3
202	Terbacil	161.0 > 88.0	20	117.0 > 76.0	8	97.5	111.6	86.5	82.0	81.8	77.9	92.5	96.1
203	Terbufos	231.0 > 128.9	26	231.0 > 174.9	14	78.8	80.6	65.2	70.3	111.6	100.1	102.8	104.7
204	Terbutylazin	229.1 > 173.1	6	214.1 > 71.0	16	94.9	91.0	77.6	77.1	82.6	91.6	99.7	103.3
205	Tetrachlorvinphos	328.9 > 109.0	20	330.9 > 109.0	22	87.4	102.5	87.3	81.0	96.0	93.6	99.9	96.6
206	Tetradifon	355.9 > 159.0	18	355.9 > 228.9	12	84.1	96.6	93.6	88.5	87.9	103.1	102.9	96.7
207	Tetramethrin-1	164.1 > 107.1	14	164.1 > 77.0	22	N.D.	N.D.	100.5	94.8	N.D.	N.D.	106.5	114.1
208	Tetramethrin-2	164.1 > 107.1	14	164.1 > 77.0	22	103.2	129.6	98.4	88.4	115.2	117.0	107.9	113.8
209	THPI	151.1 > 79.0	18	151.1 > 77.0	28	79.4	85.0	81.5	78.2	104.7	104.1	103.6	108.0
210	Tolclofos-methyl	264.9 > 93.0	24	264.9 > 219.9	22	72.8	78.6	72.6	73.8	98.8	100.9	102.3	103.6
211	Tolyfluanid	238.0 > 137.1	14	181.1 > 138.1	10	66.8	79.8	65.9	64.1	118.7	117.3	114.3	107.4
212	Transfluthrin	163.1 > 127.1	6	163.1 > 143.1	16	84.2	85.7	77.1	77.6	106.3	115.0	97.7	99.0
213	Triadimefon	208.1 > 111.0	22	208.1 > 127.0	14	88.4	98.2	86.7	80.5	99.5	103.9	97.9	104.7
214	Triadimenol	168.1 > 70.0	10	128.1 > 65.0	22	N.D.	N.D.	101.2	94.2	N.D.	N.D.	80.9	85.6
215	Tri-allat	268.1 > 184.0	20	270.1 > 186.0	20	80.0	75.6	68.6	74.6	102.4	85.9	94.6	98.1
216	Triazophos	257.0 > 162.0	8	257.0 > 134.0	22	89.7	112.4	94.8	86.4	95.9	80.8	90.3	88.2
217	Tricyclazol	189.0 > 161.9	12	189.0 > 135.0	18	91.5	95.7	84.5	81.8	105.9	118.7	105.2	97.3
218	Triflumizol	278.1 > 73.0	6	206.1 > 186.1	8	87.2	88.2	71.5	76.8	83.2	110.9	97.0	99.2
219	Trifluralin	306.1 > 264.1	8	306.1 > 160.1	22	79.9	73.6	64.4	72.5	92.7	100.3	100.8	101.1
220	Vinclozolin	285.0 > 212.0	12	212.0 > 172.0	16	86.3	92.8	79.9	80.7	84.3	96.4	104.2	103.3
QC-1	1,4-Dichlorbenzol-d4	150.0 > 78.0	24	115.1 > 78.0	12	—	—	—	—	—	—	—	—
QC-2	Acenaphthen-d10	164.0 > 160.0	30	164.0 > 134.0	38	—	—	—	—	—	—	—	—
QC-3	Chrysene-d12	240.0 > 236.0	30	240.0 > 212.0	24	—	—	—	—	—	—	—	—

QC-4	Naphthalin-d8	136.0 > 84.0	22	136.0 > 82.0	28	—	—	—	—	—	—	—
QC-5	Perylen-d12	264.0 > 263.0	34	264.0 > 262.0	24	—	—	—	—	—	—	—
QC-6	Phenanthren-d10	188.0 > 160.0	24	187.0 > 159.0	18	—	—	—	—	—	—	—
IS-1	2,2',5-Trichlorbiphenyl	255.9 > 186.0	26	257.9 > 186.0	26	—	—	—	—	—	—	—
IS-2	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	255.9 > 186.0	26	257.9 > 186.0	26	—	—	—	—	—	—	—
IS-3	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	257.0 > 222.0	12	292.0 > 220.0	26	—	—	—	—	—	—	—
IS-4	Triphenylmethan	244.1 > 167.1	16	244.1 > 165.1	26	—	—	—	—	—	—	—
IS-5	Triphenylphosphat	215.1 > 168.1	16	325.1 > 169.1	20	—	—	—	—	—	—	—
IS-6	Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphat	379.0 > 159.0	12	381.0 > 159.0	12	—	—	—	—	—	—	—

Die Verbindungen außerhalb des roten Felds (Abbildung 5) wurden in vier Gruppen unterteilt.

Abbildung 5: Kombinationsdiagramm von Wiederfindung und Ionenverhältnis (Mittel von n = 3 für alle angereicherten Proben) Das rote Feld zeigt den Wiederfindungsbereich zwischen 70–120 % und das Ionenverhältnis innerhalb von $\pm 30\%$.



Gruppe A zeigte nur geringe Wiederfindung; diese Gruppe bestand in erster Linie aus Verbindungen mit einem niedrigen Siedepunkt. Sie sind möglicherweise bei der Verdampfung verloren gegangen. Gruppe B zeigte hohe relative Ionenverhältnisse, verursacht durch Matrixinterferenzen. Gruppe C zeigte eine hohe Wiederfindung; diese Gruppe bestand aus angereicherten Proben von 10 ng/g. Einige dieser Verbindungen lagen ursprünglich in der Matrix vor und wurden falsch quantifiziert. Bei anderen wurden die hohen Werte durch ihre Übergänge verursacht, die niedrige Response und geringe Stabilität hatten. Gruppe D zeigte ein niedriges relatives Ionenverhältnis. Hier mussten Übergänge mit höherer Response festgelegt werden. Durch Änderung einiger Verfahren und Parameter lassen sich die Positionen dieser Verbindungen möglicherweise verbessern.

Schlussfolgerung

Diese Studie zeigt, dass die modifizierte QuEChERS-Methode in Verbindung mit GC-MS/MS zur konsistenten Überwachung von Pestiziden in pflanzlichen Inhaltsstoffen geeignet ist.

Obwohl getrocknete Proben oft mit einer schweren und schwierigen Matrix verbunden sind, ließen sich mithilfe der modifizierten QuEChERS-Methode, einer SPE-Säulenreinigung und der Verdünnung mit Toluol matrixbedingte Interferenzen unterdrücken. Mittels GC-MS/MS ließen sich selbst bei verdünnten Proben äußerst kleine Pestizidmengen nachweisen. Die Analysemethode dauert insgesamt nur 30 Minuten und deckt mehr als 200 Pestizide ab. Für Laboratorien, die derartige Analysen durchführen, ist dies eine Lösung mit hohem Durchsatz.

Literatur

- [1] M.Anastassiades,S.J.Lehotay,D.Štajnbaher,F.J.Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int., 86 (2003) 412–431
- [2] European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, Guided document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANCO/12571/2013

**Topaz 3.5 mm ID Single Taper Inlet Liner m. Glaswolle
für Shimadzu 17A, 2010, 2014 und 2030 GCs mit Split-/
Splitlos-Injektoren**

RESTEK		VE	Art.-Nr.
ID x AD x Länge			
Single Taper, Premium Deaktivierung, Borosilikatglas mit Quarzwolle		5er Pck.	23336
3.5 mm x 5.0 mm x 95 mm			

SPE Kartuschen zur Reinigung von Pestizindrückständen

- Mehrere Adsorptionsmittelbetten in einer einzigen Kartusche.
- Zur Entfernung von Matrixinterferenzen bei der Rückstandsanalytik von Pestiziden.
- Hervorragend geeignet zur Reinigung von Extrakten von Nahrungsergänzungsmitteln.

SPE Kartusche	VE	Art.-Nr.
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 500 mg CarboPrep 90/500 mg Aminopropyl, Polyethylen-Fritten	30erPck.	26193
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 250 mg CarboPrep 90/500 mg PSA, Polyethylen-Fritten	30erPck.	26488
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 500 mg CarboPrep 90/500 mg PSA, Polyethylen-Fritten	30erPck.	26194
6 mL SPE Kartusche		
Mit 500 mg PSA, Polyethylen-Fritten	30erPck.	26195
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 200 mg CarboPrep 200 und 400 mg PSA, PTFE-Fritten	30erPck.	26127
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 250 mg CarboPrep 200 und 500 mg PSA, PTFE-Fritten	30erPck.	26128
6 mL Combo SPE Kartusche		
Mit 500 mg CarboPrep 200 und 500 mg PSA, PTFE-Fritten	30erPck.	26129

PSA-primäres und sekundäres Amin



Rxi-5ms Säulen (Fused Silica)

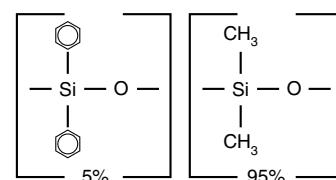
Phase niedriger Polarität; Quervernetztes Diphenyldimethyl-Polysiloxan

- Universalsäulen für schwerflüchtige Substanzen, Phenole, Amine, Lösemittelrückstände, Rauschmittel, Pestizide, PCB-Kongenere (z. B., Aroclor-Gemische), Lösemittelverunreinigungen.
- Die Säule mit der höchsten Inertheit auf dem Markt.
- Getestet und garantiert für ultraniedriges Säulenbluten; verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt höhere Empfindlichkeit und bessere Integrität des Massenspektrums.
- Temperaturbereich: -60 °C bis 330/350 °C.
- Entspricht den USP-Phasenbeschreibungen G27 und G36.

Beschreibung	Temperaturbereich	VE	Art.-Nr.
Rxi-5ms 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm	-60 bis 330/350 °C	1	13423
Rxi-5ms 30 m, 0.25 mm ID, 0.25 µm	-60 bis 330/350 °C	6er Pck.	13423-600

ähnliche Phasen

HP-5ms Schwerflüchtige Verbindungen, HP-5ms, HP-5msUI, DB-5, Ultra-2, CP-Sil 8 CB, ZB-5, ZB-5msi



Rxi Vorsäulen/Retention Gap-Säulen (Fused Silica)

- Längere Säulenstandzeit.
- Hervorragende Inertheit—niedrigere Nachweisgrenzen für aktive Verbindungen.
- Schärfere Peaks durch Verwendung der Retention Gap-Technologie.
- Maximaltemperatur: 360 °C



Nomineller ID	Nomineller AD	5-Meter Art.-Nr.	5-Meter/6erPck. Art.-Nr.	10-Meter Art.-Nr.	10-Meter/6erPck. Art.-Nr.
0.25 mm	0.37 ± 0.04 mm	10029	10029-600	10059	10059-600
0.32 mm	0.45 ± 0.04 mm	10039	10039-600	10064	10064-600
0.53 mm	0.69 ± 0.05 mm	10054	10054-600	10073	10073-600



SilTite μ-Union Säulenverbinder

- Für die sichere, permanente Verbindung von analytischen Fused Silica-Säulen, Vorsäulen und Anreicherungssäulen (Retention Gap-Säulen).
- Die SilTite FingerTite-Technologie erleichtert die Installation und sorgt für eine permanente, leckdichte Verbindung.
- Konstruktion aus deaktiviertem Metall und ohne Totraum garantiert optimale Peakformen.
- Robuste Verbindung ist beständig gegen extreme Temperatur- und Druckwechsel, so dass sie sich ideal für die Verwendung mit Massenspektrometern eignet.
- Bausätze enthalten zwei SilTite μ-Union Säulenverbinder, fünf doppelkonische Ferrulen und Installationswerkzeuge.

Verbinder der Bauform mit Presspassung sind für viele Anwendungen geeignet; die Dichtung des Verbindungselements kann jedoch durch Extremtemperaturen und Druckwechsel undicht werden. In diesen Fällen sind SilTite μ-Union Säulenverbinder eine bessere Alternative, da sie eine permanente Verbindung zwischen Analysesäulen, Vorsäulen und Retention-Gap-Säulen herstellen. Die SilTite FingerTite-Technologie erleichtert die Installation und sorgt für eine permanente, leckdichte Verbindung. Die Datenqualität lässt sich mithilfe dieser Säulenverbinder verbessern, da die Konstruktion aus deaktiviertem Metall und ohne Totraum optimale Peakformen garantiert. Robuste SilTite μ-Union Säulenverbinder werden für massenspektrometrische Arbeiten und für alle Anwendungen mit Extremtemperaturen und Druckwechseln empfohlen. Säulenverbinder-Bausätze sind in sechs Konfigurationen erhältlich, die zur sicheren Verbindung von Säulen mit identischen oder unterschiedlichen Innendurchmessern konzipiert wurden. Jeder Bausatz enthält zwei SilTite μ-Union Säulenverbinder, fünf doppelkonische Ferrulen und Installationswerkzeuge.

Bei der Verbindung von zwei Säulen mit unterschiedlichen Innendurchmessern (ID) sollte zuerst immer die Säule mit dem größeren ID angeschlossen werden. Die Ferrulen sind sehr klein, so dass der Größenunterschied zwischen den Ferrulenöffnungen nur schwer zu erkennen ist und die Säule mit dem kleineren ID leicht in die falsche Öffnung installiert werden kann. Da die Säule mit dem größeren ID (z. B. 0.32 mm) nicht in die kleinere Ferrulenöffnung (z. B. 0.25 mm) passt, wird durch die anfängliche Installation der größeren Säule sichergestellt, dass für beide Säulen das korrekte Ferrulenende verwendet wird.

Beschreibung	Passt zu Säulen-ID	VE	Art.-Nr.
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.32 mm an 0.32 mm	Bausatz	23882	
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.32 mm an 0.53 mm	Bausatz	23883	
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.53 mm an 0.53 mm	Bausatz	23884	
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.18/0.25mm an 0.18/0.25mm	Bausatz	23885	
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.18/0.25 mm an 0.32 mm	Bausatz	23886	
SilTiteμ-UnionSäulenverbinder-Bausatz 0.18/0.25 mm an 0.53 mm	Bausatz	23887	



Leere Zentrifugenrörchen, Polypropylen

Beschreibung	VE	Art.-Nr.
Leeres 50-ml-Zentrifugenrörchen, Polypropylen mit blauer Kappe	50erPck.	25846

GC Multipestizid-Kit

- Zur korrekten Identifikation und präzisen Quantifizierung von Pestizindrückständen in Obst, Gemüse, Pflanzen und Kräutern wie Tee, Ginseng, Ingwer, Echinacea und Nahrungsergänzungsmitteln mittels GC-MS/MS.
- Umfassendes Kit mit 203 Verbindungen deckt die von der FDA, der USDA und anderen weltweiten Regierungsbehörden veröffentlichten Listen zur Lebensmittelsicherheit ab; individuelle Ampullen werden auch separat verkauft.

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM, Certified Reference Materials), hergestellt und QK-geprüft in ISOakkreditierten Laboratorien, erfüllen Ihre ISO-Anforderungen.



Beschreibung	Anzahl der Komponenten	Typ	Konz. im Lösemittel und Volumen	VE	Art.-Nr.
GC Multipestizid-Kit			Enthält jeweils 1 mL dieser Gemische	Kit	32562
GCMultipestizid-StandardNr.1	16	Phosphororganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32563
GCMultipestizid-StandardNr.2	40	Chlororganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32564
GCMultipestizid-StandardNr.3	25	Stickstofforganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol/Acetonitril(99:1), 1 mL/Ampulle	1	32565
GCMultipestizid-StandardNr.4	28	Stickstofforganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32566
GCMultipestizid-StandardNr.5	34	Stickstofforganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32567
GCMultipestizid-StandardNr.6	18	Synthetische Pyrethroidverbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32568
GCMultipestizid-StandardNr.7	10	Methylester von Herbiziden	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32569
GCMultipestizid-StandardNr.8	24	Phosphororganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32570
GCMultipestizid-StandardNr.9	8	Phosphororganische Verbindungen	Jeweils 100 µg/mL in Toluol, 1 mL/Ampulle	1	32571

QuEChERS-Standards

Die Analyse von Pestiziden mithilfe von QuEChERS-Methoden ist schnell und einfach. Nutzen Sie diese kostengünstigen QuEChERS-Standards, um die Effizienz Ihres Labors noch weiter zu verbessern. Die Standards sind mit allen wichtigen Methoden einschließlich Mini-Multipestiziden, AOAC und europäischen Verfahren kompatibel. Sparen Sie Zeit mit vorgefertigten Gemischen oder stellen Sie Ihre eigenen Mischungen aus unseren Lösungen mit Einzelkomponenten her.

QuEChERS Internal Standard Mix für die GC-MS Analyse (6 Komponenten)

Gebrauchsfertig für QuEChERS Extraktionen—ohne Verdünnung.

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM, Certified Reference Materials), hergestellt und QK-geprüft in ISOakkreditierten Laboratorien, erfüllen Ihre ISO-Anforderungen.

PCB 18 (37680-65-2), 50 µg/mL	Triphenylphosphat (115-86-6), 20 µg/mL
PCB 28 (7012-37-5), 50 µg/mL	Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphat(13674-87-8), 50 µg/mL
PCB 52 (35693-99-3), 50 µg/mL	
Triphenylmethan (519-73-3), 10 µg/mL	
In Acetonitril, 5 mL/Ampulle	Art.-Nr. 33267 (1)



SV Internal Standard Mix (6 Komponenten)

- Hohe Reinheit für konsistente Ergebnisse.
- Kostenloses Datenpaket zur Qualitätskontrolle ist online erhältlich.
- Höchste kommerziell erhältliche Konzentrationen.

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM, Certified Reference Materials), hergestellt und QK-geprüft in ISOakkreditierten Laboratorien, erfüllen Ihre ISO-Anforderungen.

Acenaphthen-d10 (15067-26-2)	Naphthalin-d8 (1146-65-2)
Chrysen-d12 (1719-03-5)	Perylen-d12 (1520-96-3)
1,4-Dichlorbenzol-d4 (3855-82-1)	Phenanthren-d10 (1517-22-2)
Jeweils 2.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31206 (1)
Jeweils 2.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31206.15 (15er Pck.)
Jeweils 2.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31206.25 (25er Pck.)
Jeweils 4.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31006 (1)
Jeweils 4.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31006.15 (15er Pck.)
Jeweils 4.000 µg/mL in Methylenchlorid, 1 mL/Ampulle	Art.-Nr. 31006.25 (25er Pck.)

Q-sep QuEChERS Extraktionssalze

- Rieselfähige Salze lassen sich leicht und vollständig überführen.
- Einfach zu öffnende Päckchen machen die Verwendung eines zweiten leeren Röhrchens zur Überführung unnötig.
- Die schmalen Päckchen passen perfekt in die Röhrchen, so dass sich Verschüttungen vermeiden lassen.
- Gebrauchsfertige Röhrchen, keine weiteren Laborglaswaren erforderlich.
- Vorher abgewogene, ultrareine Extraktionssalze.
- Ideal für die ursprüngliche Methode ohne Puffer, AOAC (2007.01) und für europäische (EN 15662) QuEChERS-Methoden.



QuEChERS-Methoden sind schnell, einfach und wirtschaftlich und mit Q-sep Produkten von Restek lässt sich die Effizienz dieser Verfahren noch weiter steigern. Zusätzliche Laborglaswaren werden nicht benötigt, wenn Sie Q-sep Päckchen und Röhrchen zur Extraktion verwenden. Rieselfähige Extraktionssalze und Päckchen, die problemlos in die Extraktionsröhren passen, machen die Überführung der Salze in Ihre Probe zum Kinderspiel.

Beschreibung	Methode	Material	VE	Art.-Nr.
Q-sepQuEChERSExtraktions-Kit	Originalmethodeohne Puffer	4 g MgSO ₄ , 1 g NaCl mit 50-mL-Zentrifugenröhren	50Päckchen und 50Röhrchen	25848
NurQ-sepQuEChERSpäckchen mit Extraktionssalz	Originalmethodeohne Puffer	4 g MgSO ₄ , 1 g NaCl	50Päckchen	25847
Q-sepQuEChERSExtraktions-Kit EN 15662	EuropäischeMethode	4gMgSO ₄ ,1gNaCl,1gTSCD, 0.5gDHSmit50-mL-Zentrifugenröhren	50Päckchen und 50Röhrchen	25850
NurQ-sepQuEChERSpäckchen mit Extraktionssalz EN 15662	EuropäischeMethode	4gMgSO ₄ ,1gNaCl,1gTSCD, 0.5 g DHS	50Päckchen	25849
Q-sepQuEChERSExtraktions-Kit AOAC 2007.01		6 g MgSO ₄ , 1.5 g NaOAc mit 50-mL-Zentrifugenröhren	50Päckchen und 50Röhrchen	25852
NurQ-sepQuEChERSpäckchen mit Extraktionssalz	AOAC 2007.01	6 g MgSO ₄ , 1.5 g NaOAc	50Päckchen	25851
Leeres50-mL-Zentrifugenröhren,Polypropylenmitblauer Kappe			50er Pck.	25846

TSCD – Trinatriumcitratdihydrat

DHS – Dinatriumhydrogencitrat-sesquihydrat

NaOAc – Natriumacetat

