

Projectnr.: 71.643.01

Ontwikkelen methoden voor de bepaling van polaire bestrijdingsmiddelen met behulp van LC-MS

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 2002.001

Februari 2002

Methodeontwikkeling voor de bepaling van polaire bestrijdingsmiddelen met behulp van vloeistofchromatografie-massaspectrometrie (LC-MS)

Fase 2 Initiërend onderzoek

T.C. de Rijk, P. Zomer, W.A. Traag.

Afdeling: Analyse en Ontwikkeling (A&O).

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwproducten (RIKILT)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 0317-475400
Telefax 0317-417717

Copyright 2002, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT).
Overname van de inhoud is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

auteur(s)

bum's

programmaleiders (4x)

in- en externe communicatie (2x)

bibliotheek (3x)

EXTERN:

AID Eindhoven : T. Driessen, J. Ooijman, S. Tuytel, H. Vromen

Ministerie LNV : Directie DWK; J.A. Cornelese

Directie Landbouw: G.H.M. Wellen

Directie Visserij: C.J. Ooms

ABSTRACT

Within the framework of the development of a multiresidu method for polar pesticides an investigation is started towards the applicability of the LC-MS equipment present at RIKILT. The Finnigan LCQ (based on the ion-trap technology) is very suited as a scanning mass-spectrometer with a detection limit of 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, whereas the Micromass Quattro (based on the quadrupole technology) is very suited as a target compound mass-spectrometer with a detection limit of <10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Using reference solutions a screening method is developed to analyse 16 polar pesticides (chlorobromuron, chloroxuron, chlorotoluron, difenoxuron, diuron, imidacloprid, isoproturon, linuron, metoxuron, monolinuron, oxydemeton, pyrazophos, rimsulfuron, sulcotrion, and thifensulfuron) on the Finnigan LCQ at a level of 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Resulting from MS-2 experiments analytical methods for chloromequat, fluazinam, imidacloprid, sulcotrione, and thiram are developed on the Micromass Quattro. In all cases a detection limit of 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ was observed.

ABSTRACT	blz.	1
INHOUD		3
SAMENVATTING		5
1 INLEIDING		7
2 VERGELIJKING MICROMASS QUATTRO VERSUS FINNIGAN LCQ		8
2.1 Resultaten van vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ, MS-1		8
2.2 Resultaten van vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ, MS-2		8
2.3 Conclusie van de vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ		
3 EXPERIMENTEN OP FINNIGAN LQC		10
4 EXPERIMENTEN OP MICROMASS QUATTRO		11
4.1 Infusie experimenten		11
4.2 Target compound analyses		13
5 AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK		14
6 CONCLUSIES		15
LITERATUUR		15
BIJLAGEN		
A		
B		

SAMENVATTING

In het kader van het opzetten van een multiresidu-methode voor polaire verbindingen is onderzoek gedaan naar de geschiktheid van de bij RIKILT aanwezige apparatuur en naar optimale analysecondities. Het betreft een vervolg op het eerder uitgevoerde literatuuronderzoek (RIKILT rapport 2001.013).

De Finnigan-LCQ (gebaseerd op de ion-trap technologie) is met name geschikt voor een scannende methode met als detectiegrens 100 µg/kg, de Micromass Quattro (gebaseerd op de quadropool technologie) is met name geschikt voor een target-compound analyse met als detectiegrens <10 µg/kg.

Met behulp van standaardoplossingen is een screeningsmethode voor 16 polaire pesticiden ontwikkeld op de Finnigan-LCQ die in staat is om chloorbromuron, chlooroxuron, chloortoluron, difenoxuron, diuron, imidacloprid, isoproturon, linuron, metoxuron, monolinuron, oxydemeton, pyrazophos, rimsulfuron, sulcotrion en thifensulfuron waar te nemen op een niveau van 100 µg/kg.

Voortvloeiend uit de MS-2 experimenten zijn analyses voor chloormequat, fluazinam, imidacloprid, sulcotrion en thiram ontwikkeld op de Micromass Quattro. Hierbij kon in alle gevallen een detectielimiet van 10 µg/kg worden vastgesteld.

1 INLEIDING

Alvorens het onderzoek naar het ontwikkelen van methoden voor de bepaling van polaire bestrijdingsmiddelen is opgestart is in 2001 een literatuurstudie uitgevoerd (RIKILT rapport 2001.013). In dit rapport zijn een aantal conclusies getrokken en aanbevelingen gedaan. Aan de hand van deze aanbevelingen is het hieronder beschreven initiërende onderzoek uitgevoerd. Het doel van het onderzoek is om na te gaan in hoeverre het mogelijk is om LC-MS in te zetten voor het onderzoek naar de aanwezigheid van polaire bestrijdingsmiddelen in primaire agrarische producten. De resultaten van dit onderzoek kunnen gebruikt worden voor het op de rails zetten van een nieuwe generatie multimethoden. Vanwege de efficiency is gekozen om in eerste instantie slechts een beperkt aantal, chemisch en fysisch verschillende, middelen te onderzoeken.

De nieuw te ontwikkelen multiresidu methode voor de analyse van polaire pesticiden mbv. LC-MS kan als een tweetrapsraket worden gezien. De eerste trap bestaat uit een screening waarbij potentiële positieve monsters geselecteerd worden. De tweede trap bestaat uit target-compound analyse waarbij de positieve monsters bevestigd kunnen worden. Het spreekt voor zich dat bij de screeningsmethode het aantal vals negatieve resultaten zo laag mogelijk moet zijn, terwijl bij de bevestigingsmethode zowel het aantal vals positieve resultaten als het aantal vals negatieve resultaten zo laag mogelijk moet zijn.

Bij het RIKILT zijn momenteel twee typen LC-MS apparaten aanwezig: de Micromass Quattro (gebaseerd op de Quadrupole technologie) en de Finnigan LCQ (gebaseerd op de Ion-trap technologie). Bij beide apparaten vindt er, na een voorscheiding met behulp van vloeistofchromatografie (HPLC), ionisatie plaats. De gevormde ionen kunnen na scheiding gemeten of verder gefragmenteerd worden. In het eerste geval spreken we van ééndimensionale MS-detectie (MS-1) en in het tweede geval van tweedimensionale MS-detectie (MS-2). Zowel de Micromass Quattro als de Finnigan LCQ zijn getest en de specifieke voor- en nadelen voor de multiresidu methode voor de analyse van polaire pesticiden zijn vastgesteld. Als gevolg van de hieruit voortgekomen conclusies zijn experimenten uitgevoerd in MS-1 op de Finnigan LCQ en in MS-2 op de Micromass Quattro.

2 VERGELIJKING MICROMASS QUATTRO VERSUS FINNIGAN LCQ

Het vergelijken van beide apparaten in MS-1 is uitgevoerd door diverse standaardoplossingen op beide apparaten te analyseren en de resultaten te vergelijken.

Het vergelijken van beide apparaten in MS-2 is uitgevoerd door een aantal extracten van brood en spaghetti (te onderzoeken op chloormequat) op beide apparaten te analyseren. De analyse van chloormequat op de Micromass Quattro is een gevalideerde methode en beschreven in RSV-A0911, Meel – Kwantitatieve bepaling van Chloormequat – LC-MSMS.

2.1 Resultaten van vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ, MS-1

De resultaten van de vergelijking tussen de beide apparaten laten zich lastig getalsmatig interpreteren. Kritische parameters als piekoppervlakte en signaal-ruis verhouding zijn niet te vergelijken omdat beide apparaten specifieke software hebben die verschillende berekeningsmethodes volgen. Echter visueel zijn duidelijke verschillen waar te nemen in de chromatogrammen. Als illustratie hiervan zijn twee chromatogrammen van chlooroxuron en pyrazophos (beide 10 µl injectie van 1 µg/ml) op beide machines bijgevoegd (Bijlage 1, figuur 1. Chlooroxuron op Micromass Quattro; Bijlage 1, figuur 2. Chlooroxuron op Finnigan LCQ; Bijlage 1, figuur 3. Pyrazophos op Micromass Quattro; Bijlage 1, figuur 4. Pyrazophos op Finnigan LCQ). Bij chlooroxuron zijn beide machines gelijkwaardig, bij pyrazophos is de LCQ duidelijk beter. De gekozen verbindingen zijn daarmee exemplarisch voor alle gemeten verbindingen zoals weergegeven in Tabel 2.

2.2 Resultaten van vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ, MS-2

De resultaten van de target compound analyse op chloormequat zijn uitgewerkt en de volgende parameters zijn berekend:

- **Isotoopratio.** Chloormequat bevat één chlooratoom per molecuul en heeft een theoretische $(M+2)/M$ ratio van 0,32. In EU document SANCO/1805/2000 Rev.1 worden criteria weergegeven voor *Maximum permitted tolerances voor isotoopratio's*: dit is +25% of -25% bij een ratio van 0,2-0,5 tov. de base-pek. Voor chloormequat is dus een gemeten isotoopratio acceptabel van 0,24 t/m 0,40.
- **Terugvinding.** De terugvinding van chloormequat wordt berekend t.o.v. de interne standaard Chloormequat-D4. In EU document SANCO/1805/2000 Rev.1 worden criteria weergegeven voor de *Minimum trueness of quantitative methods*: dit is -20% tot +10% bij een hoeveelheid ≥ 10 µg/kg.
- **Variatiecoëfficiënt.** De variatiecoëfficiënt moet zo laag mogelijk zijn. In EU document SANCO/1805/2000 Rev.1 worden criteria weergegeven voor de *Coefficient of variation*, namelijk <12 voor nivo's van 0,10 mg/kg nivo en <8 voor nivo's van 1,00 mg/kg.
- **Detectielimiet.** De detectielimiet is berekend als 3 x signaal-ruis. In het algemeen dient deze 10 µg/kg te zijn.

De gemeten waarden van bovengenoemde parameters in de matrices methanol, brood en spaghetti zijn samengevat in Tabel 1. Hierbij zijn de afwijkingen vet weergegeven.

Tabel 1: Berekende parameters voor chloormequat bij meting op twee systemen

Matrix	Parameter	Criterium	Quattro	LCQ
Methanol	Isotoopratio	0,24-0,40	0,33-0,36	0,24-0,30
	Terugvinding	80-110%	98-104%	82- 113%
	Variatiecoëfficiënt (n=5)	<12	2,8	11,6
	Detectielimiet (LOD)	10 µg/kg	3,5 µg/kg	50 µg/kg
Brood	Isotoopratio	0,24-0,40	0,34-0,36	0,13- 0,30
	Terugvinding	80-110%	97-102%	90-106%
	Variatiecoëfficiënt (n=5)	<12	1,9	6,7
	Detectielimiet (LOD)	10 µg/kg	3,5 µg/kg	50 µg/kg
Spaghetti	Isotoopratio	0,24-0,40	0,34-0,35	0,16- 0,30
	Terugvinding	80-110%	98-102%	95-102%
	Variatiecoëfficiënt (n=5)	<12	1,8	3,3
	Detectielimiet (LOD)	10 µg/kg	3,5 µg/kg	50 µg/kg

Bij de meting op de Quattro worden alle criteria (ruimschoots) gehaald. Bij de meting op de LCQ voldoen de parameters terugvinding, detectielimiet en isotoopratio niet aan de gestelde criteria.

2.3 Conclusie van de vergelijking Micromass Quattro versus Finnigan LCQ

Uit de chromatogrammen blijkt dat de Finnigan LCQ gelijkwaardig of beter is dan de Micromass Quattro. Voor een screeningsmethode (meting in MS-1) is de Finnigan LCQ het apparaat van keuze. Voor een bevestigingsmethode (meting in MS-2) is de Micromass Quattro beter: zowel de isotoop-ratio (0,33-0,36 versus 0,13-0,30) als het percentage terugvinding (97-104% versus 82-113%) als de variatiecoëfficiënt (1,8-2,8 versus 3,3-11,6) zijn beter en voldoen aan de gestelde criteria voor de analyse van chloormequat. Ook is de detectielimiet 15x lager (3,5 µg/kg versus 50 µg/kg) waardoor vereiste LOD van 10 µg/kg ruimschoots wordt gehaald.

3 EXPERIMENTEN OP FINNIGAN LCQ

Voor het vaststellen van de screeningsmogelijkheden van de Finnigan LCQ is een opgewerkt extract van aardappelblad gespiked (MRM-methode 1) met 16 bestrijdingsmiddelen op ca. 1,25 µg/g, zoals vermeldt in tabel 2. Vervolgens is het extract gemeten onder condities zoals vermeld in tabel 3. Ook een niet gespiked extract en een standaard oplossing zijn onder gelijke condities gemeten. In tabel 2. zijn de retentietijd per verbinding en de recovery vermeld. De recovery is berekend t.o.v. de standaardoplossing.

Tabel 2: Resultaten van het onderzoek met de LCQ in een gespiked extract

Component	Rt (minuten)	ESI+ base-peak	Recovery (%)
Acefaat	1,73	143	183
Chloorbromuron	21,31	182	53
Chlooroxuron	21,72	291	81
Chloortoluron	19,71	213	93
Difenoxyuron	19,98	287	90
Diuron	20,32	233	59
Imidacloprid	14,77	256	138
Isoproturon	20,07	207	83
Linuron	21,06	249	97
Metoxuron	17,39	229	57
Monolinuron	19,45	215	50
Oxydemeton	12,81	247	79
Pyrazophos	22,79	374	67
Rimsulfuron	19,06	182	93
Sulcotrion	18,58	329	23
Thifensulfuron	18,18	167	94

Tabel 3: Toegepaste LC-MS omstandigheden

LC condities:	Kolom:	Waters Symmetry C18 5µm 3,0 x 150 mm
	Eluens	A: 5mM HCOOH in water B: MeOH/100 mM HCOOH in water = 95/5
	Flow:	0,4 ml/min
MS condities	Injectie:	10 µl
	Scan:	Positief
	Range:	90-550
	Cap. Temp:	275°C

Alle verbindingen (op acefaat, imidacloprid en sulcotrion na) hebben een recoverypercentage van 50-97%. Het hoge recoverypercentage bij acefaat is vermoedelijk te verklaren uit het ontbreken van retentie (de retentietijd is gelijk aan de dood-volume tijd) zodat storende componenten uit de matrix invloed kunnen uitoefenen. Een aangepaste chromatografie of de keuze van een ander ion (set van ionen) kan uitkomst bieden. Ook bij imidacloprid kan de keuze van een ander ion (set van ionen) een oplossing geven. Het lage recoverypercentage bij sulcotrion is vermoedelijk veroorzaakt door suppressie. De analyse van sulcotrion op de Micromass Quattro laat een zelfde beeld zien (recovery 45%). Door de ijklijn in blanco matrix te maken kan dit probleem ondervangen worden. Uit de resultaten (piekoppervlakte en signaal-ruis verhouding) is af te leiden dat een niveau van 0,10 µg/g haalbaar is voor de geteste verbindingen.

4 EXPERIMENTEN OP MICROMASS QUATTRO

4.1 Infusie

Voordat tot meting overgegaan kan worden moet per component vastgesteld worden wat de optimale instellingen van de LC-MS apparatuur zijn. Hiertoe worden een aantal infusie-experimenten uitgevoerd. Hierbij wordt met een vaste flow (10 μ l/min) een hoge concentratie (1-10 μ g/ml) van een zuivere verbinding in de MS gebracht. Vervolgens worden de source-parameters gevarieerd en wordt het massaspectrum beoordeeld op fragmentatie en intensiteit.

De metingen zijn uitgevoerd met oplossingen die in ESI+ mode zijn aangezuurd met mierenzuur. In ESI- mode zijn de oplossingen zonder verdere voorbehandeling gebruikt. De resultaten zijn samengevat in tabel 4. Hierbij is getracht een kwalitatief oordeel te vellen over de resultaten, waarbij rekening is gehouden met de intensiteit van het signaal (hoe hoger het signaal, hoe lager de detectiegrens) en het optreden van voldoende, stabiele fragmenten (minimaal twee, bij voorkeur even grote, fragment-ionen per moeder-ion). Omdat het een kwalitatieve benadering is, is gekozen voor een weergave volgens het "Consumentenbond" systeem. Zeer goed = ++, goed = +, matig = +/- en geen ionisatie waargenomen = -. De bijbehorende technische gegevens staan vermeld in bijlage 2.

Als vuistregel kan gebruikt worden dat stikstofbevattende moleculen in ESI+ goed te meten zijn en dat organische zuren goed in ESI- te meten zijn. Voor het merendeel van de onderzochte verbindingen gaat dit op. Echter Fluazinaam is uitstekend in ESI- te meten en Clopyralide ($pK_a=2$) is goed in ESI+ waar te nemen. Uit de resultaten blijkt dat een meting in ESI+ en ESI- nodig is om vrijwel alle onderzochte verbindingen waar te nemen. Aldicarb is een uitzondering en is met beide ionisatie technieken niet zichtbaar. Mogelijk kan een andere ionisatietechniek uitkomst bieden.

Tabel 4.

	ESI+ ¹⁾	ESI- ¹⁾
Acefaat	+	
Aldicarb	-	-
Chloorbromuron	++	
Chloormequat	++	
Chlooroxuron	++	
Chloortoluron	++	
Clopyralide	+	-
Dicamba	-	++
Difenoxyuron	++	
Difenzoquat	++	
Diquat	++	
Diuron	+	
Fluazinam	-	++
Glyfosaat	-	++
Imidacloprid	++	
Isoproturon	++	
Linuron	++	
MCPB	-	++ ²⁾
MCPP	-	++ ²⁾
Mepiquat	++	
Metoxyuron	++	
Monolinuron	++	
Oxydemeton	++	
Paraquat	++	
Pyrazophos	++	
Rimsulfuron	++	
Sulcotrion	+	
Thifensulfuron	++	
Thiram	++	

1): Signaal bij 1 µg/ml > 1.0 e7: ++
> 1.0 e6 en < 1.0 e7: +
> 1.0 e5 en < 1.0 e6: +/-
< geen ionisatie waargenomen: -

2): Afwijkende ionisatie

4.2 Target compound analyse

Chlormequat is geanalyseerd in peer en perenblad, fluazinam en thiram zijn geanalyseerd in vegetatie, imidacloprid is geanalyseerd in bijen en sulcotrion is geanalyseerd in grond. De matige recovery van chlormequat in perenblad (22-48%) levert geen problemen op omdat in deze analyse gebruik gemaakt wordt van een D4-gelabeld chlormequat als interne standaard. De juistheid van de analyses komt hierdoor uit op 87-125%. De resultaten van de analyses op diverse verbindingen staan vermeld in tabel 5. Hierbij is per component aangegeven in welke MS-mode er is gemeten, welke ionen in MS(2) zijn gevolgd, wat de recovery is, wat de correlatiecoëfficiënt van de ijklijn is en welk gehalte er is gevonden.

Tabel 5.

Component	MS-mode	Ionen	Recovery	Correlatie ijklijn	Gehalte
Chlormequat ¹⁾	ES+	122→58 124→58	Peer: 80-111% Perenblad: 22-48% (juistheid:87-125%)	>0.9977	<0.010 - 55 mg/kg
Fluazinam	ES-	465→418 463→416 465→400 463→398	0.10 mg/kg: 53% 0.50 mg/kg: 62%	0.9998	0.042 mg/kg
Imidacloprid	ES+	256→175 256→209	0.10 mg/kg: 64%	0.9998	<0.010 mg/kg
Sulcotrion	ES+	329→139 331→139	0.50 mg/kg: 45%	0.9871	<0.010 mg/kg
Thiram	ES+	241→88 241→120	²⁾	0.9992	²⁾

1) Gemeten in zeven series peer en perenblad.

2) Thiram wordt afgebroken door componenten uit de gemalen vegetatie. Niet gemalen monster was niet meer aanwezig.

5 AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK.

De eerste resultaten van het onderzoek zijn bemoedigend, echter verder onderzoek is nodig. Hierbij wordt ten eerste het aantal verbindingen sterk uitgebreid. Verder wordt gericht onderzoek uitgevoerd om het aantal 'zwakke' plekken in de analysemethode te verminderen. Het vervolgonderzoek wordt verricht op vier (deel)gebieden van de te ontwikkelen multimethode:

- **Monsteropwerking.**

Doel: vermindering van het aantal handelingen.

Beoogd resultaat: kleinere analysefout en snellere opwerking.

- Opwerking met standaard multiresidu-methode;
- Opwerking via diverse SPE-kolommen (C18, Envi-carb, Amino-propyl etc.)
- Opwerking achterwege laten en alleen met extractie volstaan (wordt al toegepast bij de target compound-(MS-2)-analyses en zou bij MS-1 toegepast kunnen worden mits voldoende gevoeligheid aanwezig is).

- **HPLC.**

Doel: versnelling van de analyse en verbetering van de signaal-ruis verhouding.

Beoogd resultaat: snellere analyse en lagere detectiegrens.

- Loopmiddelsamenstelling (acetonitril versus methanol, mierenzuur versus ammoniumacetaat, toevoegen van ion-paar reagens als heptafluorboterzuur);
- Flow en gradiëntsamenstelling;
- Kolomkeuze (diverse leveranciers en kolomdimensies);
- Kolomtemperatuur.

- **MS.**

Doel: vermindering van de fragmentatie.

Beoogd resultaat: lagere detectiegrens.

- Temperatuur van de Capillary;
- Postcolumn toevoegen van modifiers aan het loopmiddel;
- Detectiegevoeligheid van de Multiplier;
- Toepassen van APCI interface.

- **Dataprocessing.**

Doel: automatisering van de gegevensverwerking.

Beoogd resultaat: kortere rapportagetijd.

- Ontwikkeling van een template voor een snel overzicht per verbinding;
- Bijbehorende snelle kwantificering.

6 CONCLUSIE

De screeningsmethode voor polaire bestrijdingsmiddelen kan goed uitgevoerd worden op de Finnigan LCQ; voor 16 bestrijdingsmiddelen is een detectielimiet van 0,10 mg/kg bereikt. Een gerichte vraagstelling (target-compound analyse) kan goed uitgevoerd worden op de Micromass Quattro. Voor vijf bestrijdingsmiddelen is een detectielimiet van 0,010 mg/kg bereikt. Verder onderzoek is nodig om het aantal bestrijdingsmiddelen uit te breiden en om de analyseparameters verder te optimaliseren. Hiervoor worden een aantal aanbevelingen gedaan.

LITERATUUR

- Rikilt Rapport 2001.013, Literatuurstudie ten behoeve van de Methodeontwikkeling voor de Analyse van Residuen van Polaire en/of Thermisch Instabiele Bestrijdingsmiddelen in Vegetatie, Voedingsmiddelen en daaraan gerelateerde Matrices op Laag Niveau.
- RSV-A0911, Meel – Kwantitatieve bepaling van Chloormequat – LC-MSMS.
- SANCO 1805/2000, Rev. 1, 12 December 2000.

BIJLAGE: A figuur 1. Chlooroxuron op Micromass Quattro

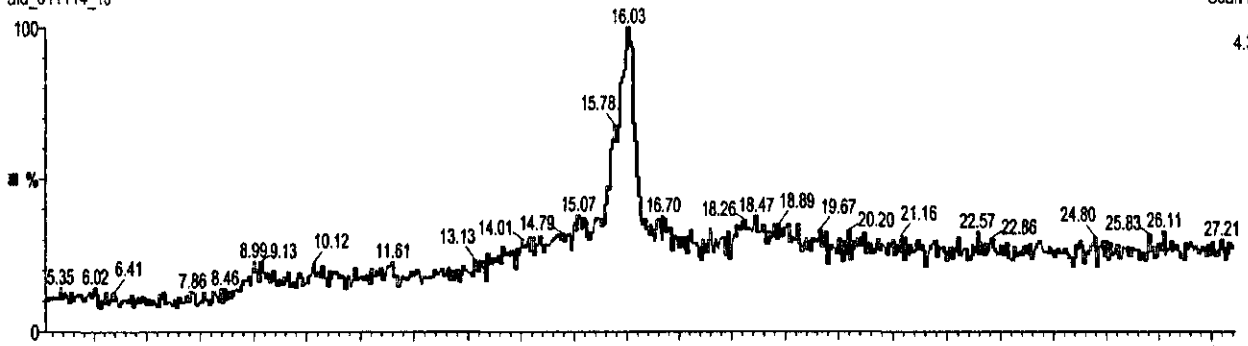
std. Chlooroxuron 1 ug/ml

aid_011114_10

Scan ES+

TIC

4.31e8

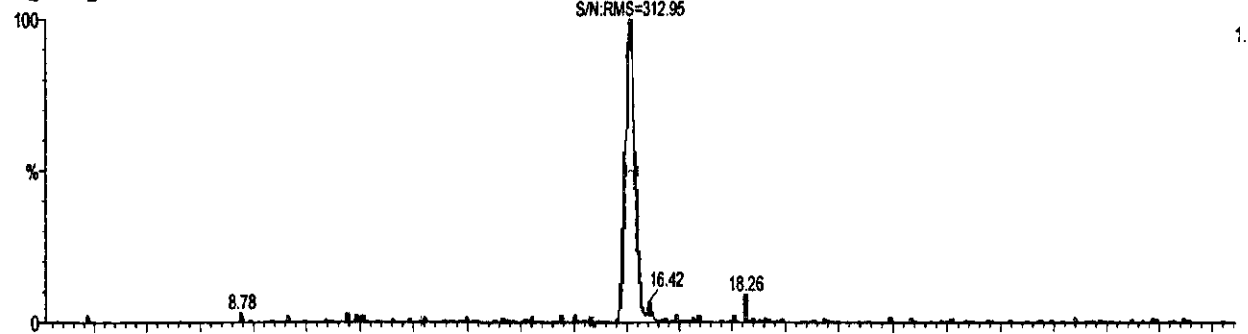


aid_011114_10

Scan ES+

291

1.11e8

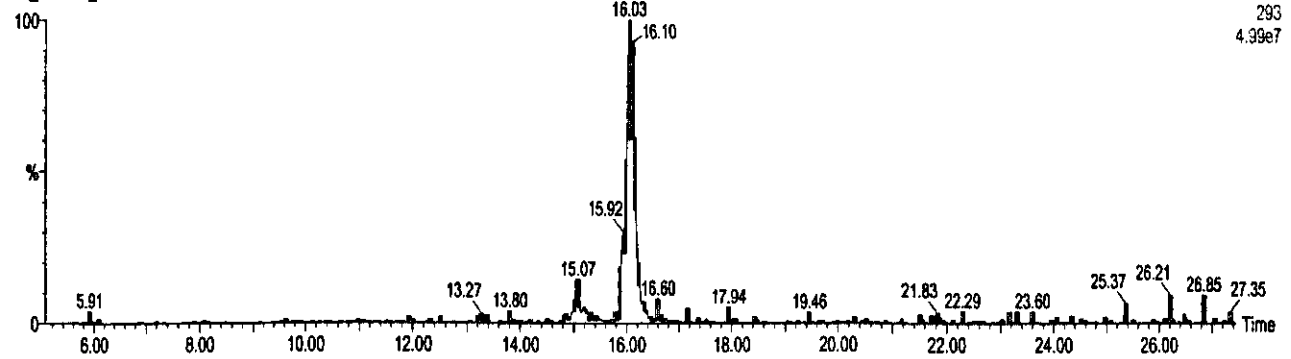


aid_011114_10

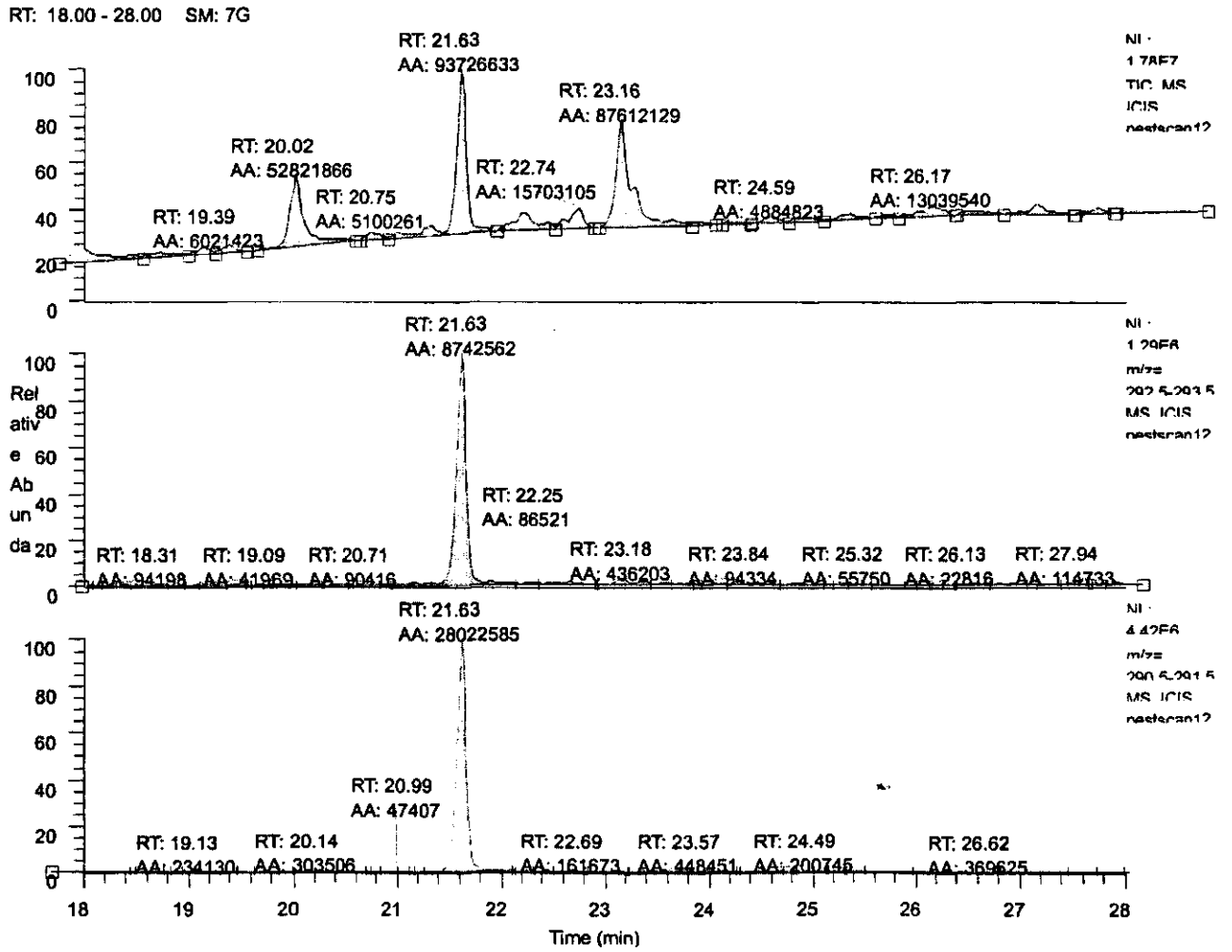
Scan ES+

293

4.99e7



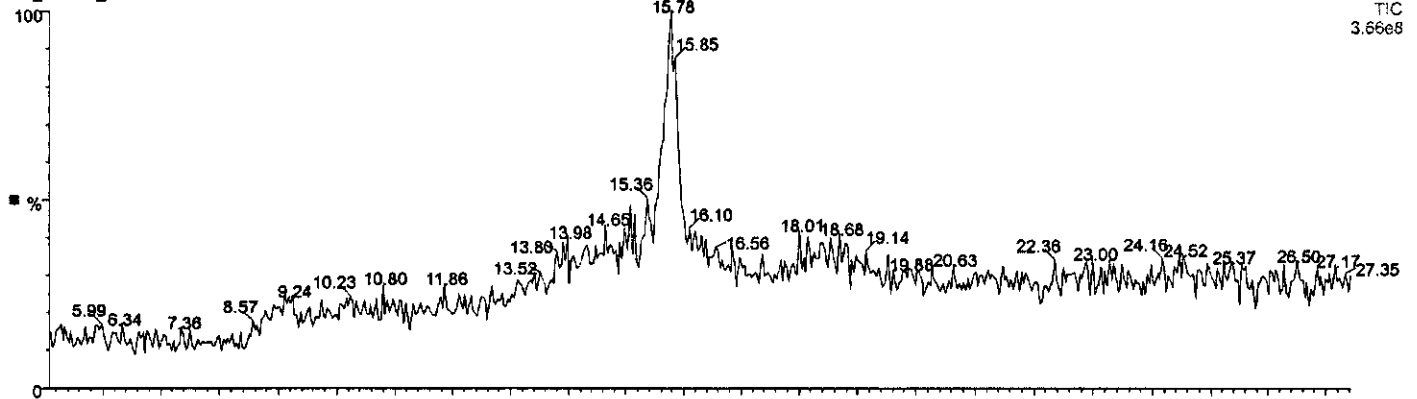
Figuur 2. Chlooroxuron op Finnigan LCQ



Figuur 3. Pyrazofos op Micromass Quattro

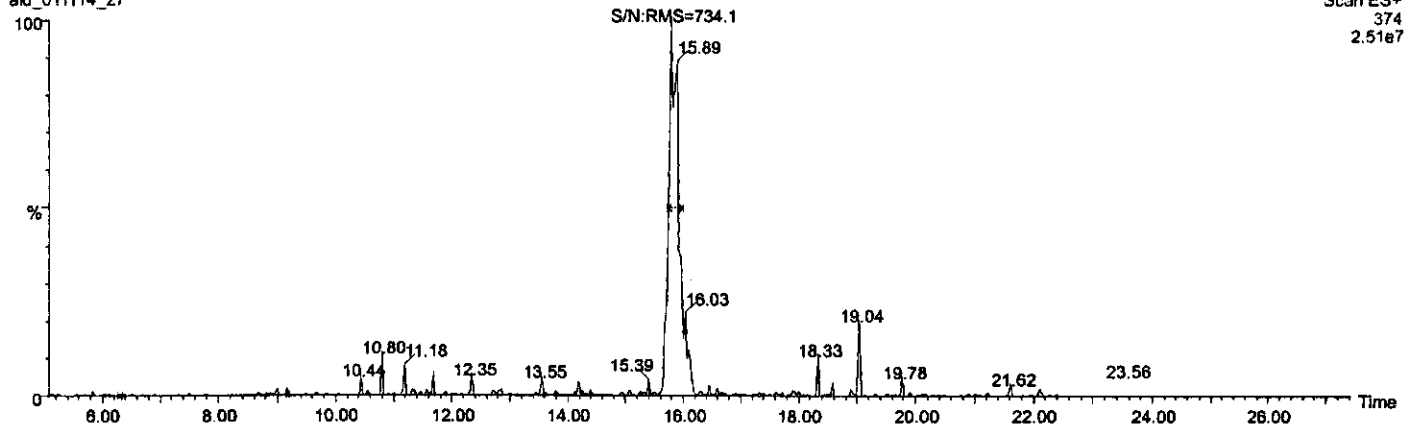
Std. Pyrazofos 1 ug/ml
aid_011114_27

Scan ES+
TIC
3.66e8



aid_011114_27

Scan ES+
374
2.51e7



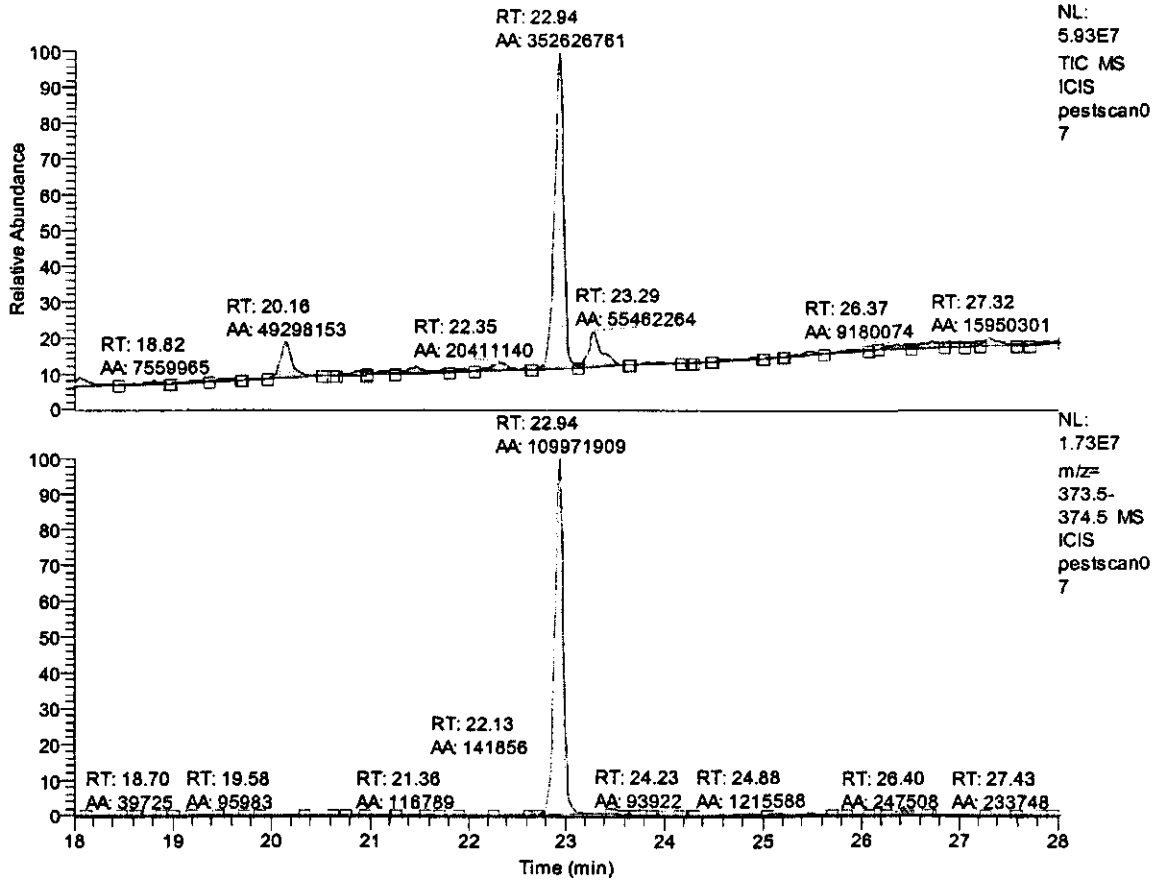
Figuur 4. Pyrazophos op Finnigan LCQ

D:\data\01210\pestscan07

12/10/07:37:31PM

Pyrazophos

RT: 18.00 - 28.00 SM: 7G



BIJLAGE B: Infusiegegevens Micromass Quattro

Component	M	MS-2	Hoogte	Overige ionen	Opmerkingen	
Acefaat	183.2	MS1	9,10 ^E +08	206(100%),143(12),222(8)	Na -adduct	
			184	2,94 ^E +06	143(100),125(20)	15 eV
Aldicarb	190.3			Geen meetbare ionisatie		
Chloorbromuron	293.5	MS1	1,30 ^E +08	317(100),315(80),295(80),293(60),165(60)	Na -adduct	
			293	1,19 ^E +07	204(100),182(100),293(10)	20 eV
Chlooroxuron	290.7	MS1	2,17 ^E +08	313(100),291(80),165(25),149(20)	Na-adduct	
			291	1,89 ^E +07	72(100),291(20),218(15),164(15),147(15)	20 eV
			293	8,01 ^E +06	72(100),293(15),164(15)	20eV
Chloortoluron	212.7	MS1	2,40 ^E +08	235(100),213(50),237(35),181(20)	Na - adduct	
			213	1,15 ^E +07	72(100),140(8)	20 eV
			215	3,26 ^E +06	72(100),142(10)	20 eV
Clopyralide	192.0	MS1		Niet opgenomen		
			192	5,39 ^E +06	146(100),174(40),192(30)	20eV
Difenoxuron	286.3	MS1	2,47 ^E +08	309(100),287(50)	Na-adduct	
			287	1,36 ^E +07	123(100),72(80),287(15),214(10)	20 eV
Difenzoquat	249.3	MS1	1,05 ^E +09	249(100),250(18),181(5)		
			249	1,13 ^E +08	249(100),193(50),131(22),118(20)	25 eV
Diquat	184.2	MS1	1,09 ^E +09	92(100),183(85),157(45),184(25)	2+ ion!	
			183	1,59 ^E +08	157(100),130(40),78(12)	30 eV
			92	9,94 ^E +07	85(100),157(20),130(20)	20 eV
Diuron	233.1	MS1	9,65 ^E +07	255(100),233(70),181(60),257(50)	Adducten	
			235	5,72 ^E +06	72(100),235(60)	15 eV
			233	5,84 ^E +06	72(100),233(70)	15 eV
Imidacloprid	255.7	MS1		Niet opgenomen		
			256	2,76 ^E +07	175(100),209(95),128(15)	20 eV
Isoproturon	206.3	MS1	5,61 ^E +08	299(100),207(90),	Na-adduct	
			207	4,37 ^E +07	72(100),164(20),134(15),207(10)	20 eV
Linuron	249.1	MS1	1,80 ^E +08	271(100),273(70),249(40),251(35),303(35)		
			249	1,11 ^E +07	160(100),182(65),248(5),217(5)	20 eV

Component	M	MS-2	Hoogte	Overige ionen	Opmerkingen
MCPB	228,7			Geen meetbare ionisatie	
Metoxuron	228.7	MS1	2,33 ^E +08	251(100),229(80),283(15)	Adducten
		229	2,32 ^E +07	72(100),156(15),229(5)	20 eV
Monolinuron	214.6	MS1	2,48 ^E +08	237(100),215(40),239(30),269(15)	Adducten
		215	2,14 ^E +07	126(100),148(55),99(20),62(10)	20 eV
Oxydemeton	246.3	MS1	4,09 ^E +08	269(100),247(20),271(10)	Adducten
		247	1,71 ^E +07	169(100),105(25),125(18)	15 eV
Paraquat	186.3	MS1	1,71 ^E +08	93(100),185(40),223(35)	2+ ion!
		186	5,78 ^E +07	171(100),186(5)	20 eV
		93	7,81 ^E +06	171(100),93(100),85(40)	15 eV
Pyrazophos	373.4	MS1	6,67 ^E +07	396(100),374(90),181(55),165(30)	Adducten
		374	2,06 ^E +07	222(100),194(40),238(35)	25 eV
Rimsulfuron	431.4	MS1	4,92 ^E +08	325(100),368(15),432(30)	
		432	5,50 ^E +07	182(100),325(45),234(10),251(10)	20 eV
Sulcotrion	328.8	MS1	-		
		329	2,90 ^E +06	139(100),329(70),157(30)	15 eV
		331	2,20 ^E +06	139(100),131(25),299(25),276(25)	15eV
Thifensulfuron-methyl	387.4	MS1	9,12 ^E +07	141(100),410(90),181(55),388(40)	Na-adduct
		388	1,28 ^E +07	167(100),141(85),388(10),205(10)	15 eV
Thiram	240.4	MS1	1,48 ^E +07	241(100),207(80),120(55)	
		241	5,64 ^E +07	88(100),120(90),196(5)	20 eV