

大量注入口装置 (LVI-S200) を装備した トリプル四重極 GC/MS/MS による 残留農薬分析



＜要旨＞ 複雑なマトリックスを含む食品中の残留農薬分析には、選択性に優れるトリプル四重極 GC/MS/MS が非常に有効です。また、大量注入と組み合わせることで、前処理の簡便化やより低濃度での測定などさまざまなメリットがあります。

Key Words: トリプル四重極 GC/MS、MRM、大量注入、LVI-S200、残留農薬分析

1. はじめに

食品中の残留農薬分析はポジティブリスト制度導入後、より多くの農薬を一斉に分析する手法が望まれるようになりました。同時に選択性に優れるトリプル四重極 GC/MS/MS も急速に普及しつつあります。一方、前処理についても簡便化・迅速化する研究が進み、QuEChERS 法と固相カラムによる精製を組み合わせた STQ 法 (Fig. 1) に代表されるような減圧濃縮を必要としない手法も広く用いられています。また、大量注入法では、低濃度の試料でも安定した測定することが可能になります。本アプリケーションノートでは、関東化学(株)製の農薬混合標準溶液 (31, 48, 51, 61, 63) を使い、(株)アイスティサイエンスの GC 大量注入口装置 LVI-S200 を装備した 7000C GC/MS/MS を用いて大量注入の検討を行いましたので報告します。

2. 測定条件

装置: Agilent 7890B GC/7000C トリプル四重極 MS
(Extractor lens: 6mm)

7693 オートサンブラ

カラム : VF-5ms + 5m EZGuard 30m, 0.25mm, 0.25 μ m

注入口 : LVI-S200 [(株)アイスティサイエンス]

注入量 : 25 μ l

注入法 : PTV 溶媒ベントモード

ページ流量 : 50ml/min, 4min

ベント流量 : 150ml/min

ベント圧 : 11psi 0.27min

注入口温度 : 70 $^{\circ}$ C (0.3min) - 120 $^{\circ}$ C/min - 240 $^{\circ}$ C
(0min) - 50 $^{\circ}$ C/min - 290 $^{\circ}$ C (35min)

オープン : 70 $^{\circ}$ C (4min) - 25 $^{\circ}$ C/min - 150 $^{\circ}$ C (0min) -
3 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C (0min) - 8 $^{\circ}$ C/min - 310 $^{\circ}$ C (5min)

カラム流量 : 1.1ml/min (定流量モード、
リテンションタイムロッキング使用、
クロロピリホスメチル = 20.20min)

コリジョンガス : 窒素 1.5ml/min

クエンチガス : ヘリウム 2.25ml/min

インターフェース温度 : 290 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 280 $^{\circ}$ C

チューニング : オートチューン (ゲイン係数 1)

MRM 条件 : 農薬データベースに従う

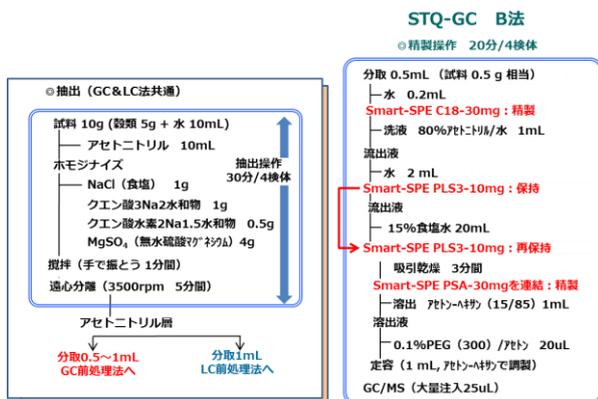


Fig.1 STQ 法 分析フローチャート (B 法)

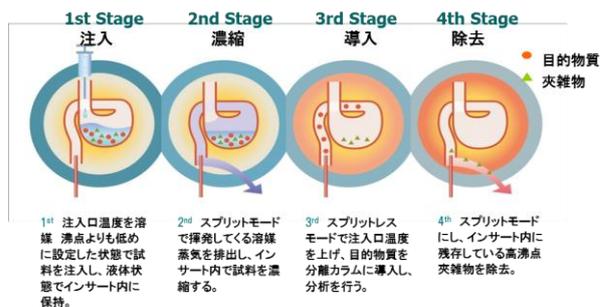


Fig.2 胃袋型インサートを用いた大量注入工程

Table 1 標準溶液 1ppb の面積値の繰り返し再現性(%RSD, n=5)と検量線(1~50ppb)の直線性

化合物名	RT(min)	R ²	%RSD	化合物名	RT(min)	R ²	%RSD
メタミドホス	8.27	0.999	0.9	トルクロホスメチル	20.59	0.999	1.2
ジクロロホス	8.37	0.998	0.6	アラクロール	20.61	0.999	2.0
EPTC	9.58	0.995	0.8	シメトリン	20.88	0.999	2.0
メピンホス	10.45	0.999	2.6	カルバリル	20.91	0.971	2.7
ブチレート	10.49	0.996	0.7	メタラキシル	21.03	0.999	3.3
アセフェート	10.60	0.997	0.8	アメトリン	21.09	0.999	1.2
クロロネブ	11.77	0.999	1.3	フェンクロロホス	21.11	0.999	1.9
イソプロカルブ	12.27	0.999	0.9	プロメトリン	21.26	0.999	1.4
XMC	12.74	0.999	0.7	ナフタレンアセタミド	21.79	0.998	1.0
テクナゼン	13.39	0.998	2.6	ピリミホスメチル	21.82	0.999	3.1
フェノブカルブ	13.60	0.999	0.7	スピロキサミン II	21.89	0.999	0.8
プロボクスル	13.66	0.999	0.4	テルフトリン	21.93	0.999	2.0
プロバクロール	13.67	0.999	2.3	フェニトロチオン	21.95	0.995	3.4
クロルエトキシホス	13.79	0.999	2.2	メチオカルブ	22.04	0.976	2.0
デメトン-S-メチル	13.96	0.995	2.4	エトフメセート	22.09	0.999	1.8
エトプロホス	14.22	0.999	1.2	フロマシル	22.17	0.998	2.5
エタルフルラリン	14.42	0.996	1.7	ジクロフルアニド	22.25	0.994	2.2
クロルプロファミ	14.72	0.999	1.0	エスプロカルブ	22.33	0.999	1.0
トリフルラリン	14.77	0.996	2.4	キノクラミン	22.49	0.998	0.8
ジクロトホス	14.87	0.997	2.5	マラチオン	22.49	0.998	2.2
モノクロトホス	14.87	0.997	0.9	メトラクロール	22.61	0.999	2.0
ベンフルラリン	14.89	0.996	3.8	クロルピリホス	22.77	0.999	3.4
ベンダイオカルブ	15.04	0.991	1.4	チオベンカルブ	22.84	0.999	1.5
カズサホス	15.31	0.999	1.3	ジメチルベンホス (Z)	22.91	0.998	2.6
ダイアレート I	15.49	0.999	1.5	クロルタールジメチル	23.01	0.999	0.8
ホレート	15.51	0.999	1.7	フェンチオン	23.05	0.999	1.6
ダイアレート II	15.90	0.999	2.4	ジエトフェンカルブ	23.05	0.998	3.3
チオメトン	16.07	0.997	2.4	フェンプロビモルフ	23.14	0.999	0.9
ジメトエート	16.36	0.999	1.6	シアナジン	23.20	0.999	4.5
ジクロラン	16.39	0.998	3.2	バラチオン	23.22	0.992	6.0
カルボフラン	16.63	0.994	1.3	イソフェンホスオキシソ	23.36	0.995	2.6
シマジ	16.71	0.999	0.9	トリアジメホ	23.40	0.999	1.6
アトラジン	16.91	0.999	2.1	テトラコナゾール	23.50	0.999	1.8
クロルプロファミ	16.96	0.998	5.3	ジコホール(分解物)	23.61	0.999	0.6
ジメチピ	17.01	0.999	2.2	フサライド	23.67	0.999	1.4
クロマゾン	17.03	0.999	1.1	ニトロタールイソプロピル	23.75	0.992	4.9
キントゼン	17.04	0.998	2.0	プロモホス	23.95	0.999	1.4
プロバジン	17.07	0.999	1.4	ジフェナミド	24.05	0.999	0.5
テルブホス	17.47	0.999	1.4	ホスチアゼート	24.09	0.997	3.8
シアノホス	17.57	0.999	1.5	ベンディメタリン	24.59	0.993	5.3
プロビザミド	17.72	0.999	1.1	クロルフェンピホス (α) (E)	24.64	0.998	2.4
ダイアジノン	17.84	0.999	1.1	ベンコナゾール	24.90	0.999	1.1
ピロキロン	17.88	0.999	1.4	ジメタメトリン	25.01	0.999	0.9
ホスファミドン I	17.88	0.999	4.1	フィブロニル	25.03	0.995	3.8
ピリメタニル	18.08	0.999	1.0	イソフェンホス	25.06	0.999	1.4
ジスルホ	18.34	0.997	3.2	クロゾリネート	25.06	0.995	5.1
プロヒドロジャクモン	18.40	0.999	7.4	ピリフェノックス (Z)	25.09	0.999	3.5
イサゾホス	18.44	0.999	3.2	アレスリン I II	25.12	0.999	9.4
ターバシル	18.48	0.999	2.0	クロルフェンピホス (β) (Z)	25.16	0.999	1.5
テフルトリン	18.56	0.999	1.3	メカルバム	25.29	0.999	9.3
エトリムホス	18.66	0.999	1.2	アレスリン III IV	25.37	0.999	2.2
トリアレート	18.71	0.999	2.3	フェントエート	25.37	0.999	3.5
BHC (δ)	18.76	0.989	4.0	ジクロシメット I	25.38	0.999	1.3
イプロベンホス	19.09	0.999	1.5	キナルホス	25.40	0.999	1.2
ピリミカルブ	19.12	0.999	1.5	キャブタン	25.44	0.980	4.6
ベノキサコール	19.31	0.998	2.8	ジメビベレート	25.52	0.999	1.9
ホルモチオン	19.47	0.959	7.5	プロシミドン	25.54	0.999	2.2
エチオフェンカルブ	19.51	0.958	9.0	トリアジメノール I	25.57	0.999	2.4
ホスファミドン II	19.81	0.997	2.7	メブレン II	25.89	0.999	2.3
ベンフレセート	19.88	0.999	0.8	トリアジメノール II	25.92	0.999	4.4
ジクロフェンチオン	19.89	0.999	1.4	プロモホスエチル	25.98	0.999	3.2
ジメテナミド	19.91	0.999	1.1	メチダチオン	25.99	0.999	1.2
プロバニル	20.09	0.999	2.8	クロルベンシド	26.01	0.999	0.5
プロモブチド	20.14	0.999	2.9	キノメチオネート	26.05	0.997	1.6
アセトクロール	20.14	0.999	1.3	ジクロシメット II	26.10	0.999	2.5
クロルピリホスメチル	20.20	0.999	1.9	プロバホス	26.20	0.998	1.7
ピンクロゾリン	20.44	0.999	2.6	ピリフェノックス (E)	26.23	0.999	2.0
スピロキサミン I	20.49	0.999	2.2	バクプロトラゾール	26.29	0.999	2.3
バラチオンメチル	20.57	0.995	2.2	テトラクロルピホス	26.30	0.999	2.3

化合物名	RT(min)	R ²	%RSD
ブタクロール	26.42	0.999	4.5
ジスルホトンスルホン	26.45	0.985	3.3
エンドスルファン (α)	26.51	0.999	3.9
フェノチオカルブ	26.52	0.999	1.5
ブタミホス	26.72	0.992	8.1
フルトリアホール	26.80	0.999	1.6
ナプロ/バミド	26.89	0.999	3.7
フェナミホス	26.94	0.997	1.3
TCMTB	26.98	0.949	5.8
ヘキサコナゾール	27.06	0.999	1.2
クロルフェンゾン	27.06	0.999	2.2
フルトラニル	27.08	0.999	0.8
プロチオホス	27.13	0.999	3.1
メミノストロビン (E)	27.18	0.999	1.8
ブレチラクロール	27.22	0.999	2.6
トリシクラゾール	27.24	0.999	2.7
イソプロチオラン	27.27	0.999	1.9
フルジオキソニル	27.28	0.997	4.1
イソキサチオンオキソン	27.30	0.988	5.9
プロフェノホス	27.33	0.999	4.0
DDE (4,4')	27.46	0.999	1.8
ウニコナゾール p	27.48	0.999	6.2
オキサジアゾン	27.54	0.999	4.2
トリブホス	27.57	0.999	2.4
チフルザミド	27.58	0.998	1.6
フラムプロップメチル	27.62	0.999	1.0
ミクロブタニル	27.66	0.999	1.5
フルシラゾール	27.73	0.999	2.8
プロプロフェジン	27.75	0.999	6.7
オキシフルオルフェン	27.78	0.993	8.4
ブピリメート	27.79	0.999	2.8
カルボキシシ	27.82	0.990	8.7
クレソキシムメチル	27.87	0.999	2.1
アラマイト II	27.88	0.999	7.7
イメベンコナゾール脱ベンジル体	27.88	0.999	3.4
メミノストロビン (Z)	27.89	0.999	1.9
アザコナゾール	27.90	0.999	1.7
クロルフェナビル	28.09	0.999	2.9
イソキサチオン	28.19	0.987	9.2
シプロコナゾール	28.22	0.999	1.9
アラマイト III IV	28.24	0.999	8.6
フェノキサニル	28.31	0.999	5.0
ベルタン	28.39	0.999	0.7
クロロベンジレート	28.63	0.999	1.1
ピリミノバクメチル (Z)	28.65	0.999	3.1
フルフェンビルエチル	28.67	0.998	2.8
エンドスルファン (β)	28.71	0.999	4.4
フェンシルホチオン	28.72	0.988	5.6
オキサジキシル	28.91	0.999	0.8
DDD (4,4')	28.92	0.999	1.4
エチオン	28.92	0.999	3.1
フルアクリピリム	29.26	0.999	2.6
メプロニル	29.41	0.999	2.6
トリアゾホス	29.45	0.998	5.4
ベナラキシル	29.65	0.999	3.4
カルフェントラゾンエチル	29.69	0.996	4.6
エディフェンホス	29.84	0.998	1.5
ノルフルラゾン	29.86	0.999	1.0
プロピコナゾール I	29.89	0.999	1.5
トリフロキシストロビン	29.89	0.999	2.8
キノキシフェン	29.91	0.999	1.1
エンドスルファンサルフェート	29.91	0.999	1.3
ピリミノバクメチル (E)	30.01	0.999	1.3
レナシル	30.05	0.999	2.1
プロピコナゾール II	30.08	0.999	2.3
ピラフルフェンエチル	30.12	0.999	3.9
ヘキサジノン	30.31	0.999	1.3
テニルクロール	30.37	0.999	2.0
テブコナゾール	30.50	0.999	2.8

化合物名	RT	R ²	%RSD
ジクロホップメチル	30.56	0.999	1.2
プロバルギット	30.60	0.992	1.6
ジフルフェニカン	30.61	0.999	0.8
レスマトリン I	30.65	0.999	9.3
ピペロニルブトキシド	30.75	0.999	0.4
レスマトリン II	30.83	0.999	1.7
エボキシコナゾール	30.92	0.999	1.7
ゾキサミド	30.95	0.951	4.0
メフェンビルジエチル	30.99	0.999	1.8
ピリプチカルブ	31.07	0.999	2.3
ピリダフェンチオン	31.24	0.998	3.8
イブロジオン	31.28	0.902	15.0
アセタミプリド	31.32	0.999	1.2
ホスメット	31.44	0.944	1.9
ピフェントリン	31.47	0.999	1.0
EPN	31.51	0.994	4.0
プロモプロピレート	31.54	0.999	1.6
ピペロホス	31.55	0.999	3.4
ピコリナフェン	31.57	0.999	1.9
エトキサゾール	31.70	0.999	1.1
メトキシクロール	31.70	0.998	2.6
フェンプロバトリン	31.75	0.999	4.5
フェンアミドン	31.82	0.999	1.6
テブフェンピラド	31.89	0.999	1.2
アニコホス	31.92	0.998	3.7
ピフェノックス	31.98	0.991	3.1
フェノトリン I	32.13	0.999	4.0
テトラジホス	32.27	0.999	4.5
フェノトリン II	32.29	0.999	1.9
ホサロン	32.40	0.996	1.5
アジンホスメチル	32.54	0.998	1.8
シハロトリン (γ)	32.63	0.985	8.8
ピリプロキシフェン	32.65	0.999	0.6
シハロホップブチル	32.71	0.999	2.3
メフェナセツト	32.77	0.999	1.6
シハロトリン (λ)	32.87	0.986	7.1
アクリナトリン	33.08	0.932	15.2
ピラゾホス	33.13	0.999	2.2
フェナリモル	33.18	0.998	1.3
ピラクロホス	33.55	0.998	1.9
スピロジクロフェン	33.80	0.998	3.2
ピテルタノール	33.91	0.999	1.0
ベルメトリン (trans)	33.98	0.999	3.4
ベルメトリン (cis)	34.15	0.999	2.4
ピリダベン	34.19	0.999	1.7
フルキンコナゾール	34.20	0.975	3.7
ジオキサチオン	34.21	0.987	7.6
カフェンストロール	34.60	0.988	2.7
シフルトリン	34.69	0.975	6.0
フェンブコナゾール	34.70	0.999	0.8
シベルメトリン	35.12	0.983	4.2
ハルフェンブロックス	35.19	0.993	3.5
フルシトリネート I	35.32	0.979	2.1
エトフェンブロックス	35.53	0.999	1.0
フルシトリネート II	35.57	0.976	4.3
シラフルオフェン	35.69	0.999	1.0
フルリドン	35.87	0.999	1.2
ピリミジフェン	36.03	0.999	1.1
フェンバレレート I	36.27	0.987	7.6
フルミオキサジン	36.31	0.998	4.1
フェンバレレート II	36.53	0.983	1.8
ジフェノコナゾール	36.87	0.999	1.5
デルタメトリン	37.21	0.955	5.9
フルミクロラックベンチル	37.38	0.996	3.8
トルフェンピラド	37.75	0.999	1.2
イメベンコナゾール	38.37	0.992	1.7
シニドンエチル	38.49	0.996	2.7
フルチアセツトメチル	38.86	0.983	4.5

【謝辞】 このアプリケーションノートは
東大阪市環境衛生検査センターのご協力の下に作成いたしました。

【GC-MS-201402SG-003】

アジレントは、本文書に誤りが見られた場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp