



JetClean セルフクリーニングイオン源を搭載した トリプル四重極 GC/MS による 食品中の残留農薬分析 (2)



＜要旨＞ JetClean セルフクリーニングイオン源は、イオン源に微量の水素を流し、イオン源の汚れを最小限に抑制する、アジレントの特許技術です。この機能を利用することにより、レスポンスの安定性、検量線の直線性の改善が期待されます。本アプリケーションノートでは、検量線の直線性を評価するとともに、厚生労働省の通知法で処理したサンプルを用い、再現性や定量値の検討を行いました。その結果、セルフクリーニングイオン源は残留農薬分析に有効な技術であることが分かりました。

Key Words: JetClean セルフクリーニングイオン源、水素クリーニング、トリプル四重極 GC/MS、残留農薬分析

1. はじめに

GC/MS/MS を用いた残留農薬分析は、選択性に優れ、高感度な分析が可能なため、ポジティブリスト制度の導入とともに急速に広まりました。しかしながら、GC/MS 分析では、マトリックス成分の蓄積により、イオン源に焦げ付き等の汚れが発生します。GC/MS では注入口周りのメンテナンスは比較的容易に行なえますが、イオン源のメンテナンスは、装置の真空を解除しなければならず、大きなダウンタイムが生じます。

近年開発された、JetClean セルフクリーニングイオン源は、ヘリウムをキャリアガスとしながらも、イオン化室に微量の水素を高い精度で流すことによってイオン源を洗浄するシステムです。

本アプリケーションノートでは、このシステムを食品中の残留農薬分析に適用した結果を紹介します。

2. 分析条件

装置：Agilent 7890B GC/7000C トリプル四重極 GC/MS
 注入口：S/SL
 注入口温度：250℃
 注入法：パルスドスプリットレス (25psi, 1min)
 ライナー：Ultra Inert Splitless, ウール入り (P/N 5190-2293)
 注入量：2μL
 カラム：VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25μm, P/N CP8944)
 カラム流量：1.1 mL/min (He, コンスタントフローモード)
 オープン温度：70℃ (2min)→20℃/min→125℃→10℃/min→310℃ (5min)
 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℃
 イオン源温度：320℃
 四重極温度：150℃

測定モード：MRM (*Intelligent* MRM 使用)

ゲイン：10

セルフクリーニングイオン源：オンラインモード

※水素は高純度水素発生装置より供給

3. 結果及び考察

検量線は 10~400ppb の 6 点 (10, 20, 40, 100, 200, 400ppm) で、起爆注入や疑似マトリックスの添加なしで測定を行ないました。その結果、90%以上の農薬で決定係数 (r^2) が 0.999 以上と良好な結果が得られました。吸着性の高いジフェノコナゾールでもピーク形状は良好で決定係数は 0.9998 と良好でした。図 1. にクロルフェナピル、シベルメトリン、ジフェノコナゾールの 10ppb の MRM クロマトグラムと検量線を示しました。

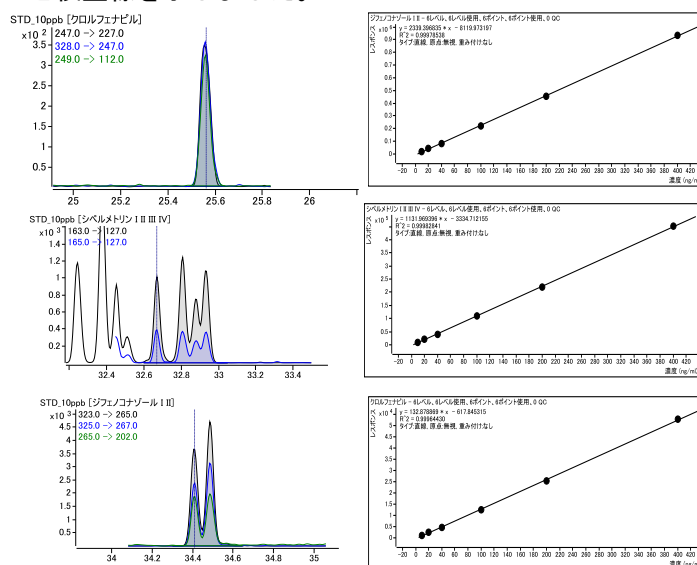


図 1. 上よりクロルフェナピル、シベルメトリン、ジフェノコナゾールの MRM クロマトグラムと検量線



Agilent Technologies

定量性および再現性の検討には、にんにくの芽とほうれん草を通知法に従って抽出したものをしました。抽出液に農薬が 10ppb になるように添加（テルブホス、アルドリノ、ディルドリンについては 5ppb）しました。表 1 は連続 30 回測定した時の定量値の平均値を示しています。（セルフクリーニングなしの結果は n=3。なお、セルフクリーニングなしの装置の場合は起爆注入をしています。）

定量結果からマトリックス効果の影響は見られましたが、これは主に注入口とカラム由来のものと考

えられます。セルフクリーニングを用いたシステムでは、セルフクリーニングを使用しないシステムと比較して、イオン源におけるマトリックス効果を抑制することができました。また連続 30 回の連続測定においてもほとんどの農薬で %RSD が 10%未満と良好な結果が得られました。

但し、にんにくの芽からはクロルフェナピルが 11ppb 程度検出しているため、定量値は約 21ppb となりました。

表 1. 各農薬の決定係数 (r^2) (10–400ppb、6 点)、定量値、再現性結果一覧

		検量線 r ² 係数 Self-Cleaning	定量値 (10ppb 添加) にんにくの芽		定量値 (10ppb 添加) ほうれん草		再現性 (30 回連続測定) Self-Cleaning, %RSD	
			Self-Cleaning	通常の イオン源	Self-Cleaning	通常の イオン源	にんにくの芽	ほうれん草
1	ジクロロボス	0.9999	16.1	17.5	14.9	16.2	3.2	7.2
2	イソプロカルブ	0.9997	10.3	14.0	10.7	15.5	3.0	3.5
3	オメトエート	0.9998	16.0	19.6	15.2	32.0	2.3	2.5
4	エトプロホス	0.9999	6.6	7.8	7.2	10.6	2.9	6.2
5	ナレド	0.9996	-	-	9.9	17.5	-	19.5
6	クロルプロファミ	0.9998	12.9	15.1	14.2	18.4	4.3	6.5
7	トリフルラリン	0.9999	6.5	7.3	7.0	9.2	4.0	5.2
8	ジオキサベンゾホス	0.9997	14.6	14.2	15.3	15.8	3.5	5.7
9	カズサホス	0.9999	13.8	17.0	14.7	21.6	3.7	5.9
10	ホレート	0.9996	16.2	20.0	16.6	22.2	6.3	8.1
11	BHC (α)	0.9998	11.4	12.7	11.5	12.7	3.2	2.8
12	チオメトン	0.9978	23.5	29.3	21.9	27.4	4.2	6.8
13	ジメトエート	0.9995	15.3	17.2	16.2	22.5	4.8	8.1
14	BHC (β)	0.9999	11.8	13.5	12.1	13.7	2.7	3.7
15	BHC (γ)	0.9999	11.8	13.3	11.7	13.3	2.5	2.5
16	テルブホス※	0.9997	7.9	9.9	8.3	11.2	3.7	6.5
17	シアノホス	0.9997	15.6	15.5	16.5	17.2	3.5	5.9
18	プロピザミド	0.9998	14.5	16.2	15.3	17.7	3.8	6.2
19	ダイアジノン	0.9996	16.1	15.4	16.9	17.7	6.3	6.9
20	クロロタロニル	0.9958	-	-	15.4	29.9	-	13.3
21	ジスルホトン	0.9974	24.3	29.2	22.1	28.0	4.4	6.6
22	エトリムホス	0.9997	15.3	15.7	16.1	18.2	4.2	5.7
23	BHC (δ)	0.9999	11.9	14.2	11.2	14.0	3.6	3.0
24	ジクロフェンチオン	0.9997	14.8	13.8	15.1	15.0	2.8	4.8
25	クロルピリホスメチル	0.9998	14.6	14.8	15.0	16.7	3.2	4.6
26	パラチオンメチル	0.9998	14.2	16.0	15.1	22.3	4.4	5.4
27	トルクロホスメチル	0.9996	15.3	14.2	15.5	15.5	3.1	4.8
28	アラクロール	0.9998	14.2	16.2	15.4	19.7	4.0	6.1
29	メタラキシル	0.9998	13.7	15.5	14.8	19.5	3.2	5.2
30	ピリミホスメチル	0.9995	15.2	16.2	16.0	18.8	3.2	6.6
31	フェントロチオン	0.9997	14.3	17.3	15.8	24.1	4.2	6.4
32	プロベナゾール	0.9968	19.5	23.7	18.1	23.3	7.6	8.1
33	エスプロカルブ	0.9992	16.4	16.6	17.4	17.5	4.1	6.3
34	キノクラミン	0.9994	16.5	18.0	17.4	21.3	4.3	5.7
35	馬拉チオン	0.9997	14.6	18.2	15.6	23.1	4.1	6.9
36	メトラクロール	0.9998	14.0	16.4	15.1	19.7	3.5	5.8
37	アルドリノ※	0.9999	5.9	6.3	5.9	6.4	4.5	7.2
38	クロルピリホス	0.9994	15.8	16.4	15.9	17.5	4.9	6.1
39	チオベンカルブ	0.9987	16.1	14.9	17.4	17.1	7.4	7.8
40	フェンチオン	0.9989	18.2	18.9	18.3	20.2	3.3	5.7
41	ジエトフェンカルブ	0.9996	15.2	17.1	16.4	25.6	6.6	6.3
42	パラチオン	0.9999	14.0	16.7	15.2	23.2	6.6	8.2
43	トリアジメホン	0.9996	14.4	17.1	15.2	21.1	5.2	6.7
44	テトラコナゾール	0.9997	14.7	17.6	15.7	21.3	4.6	6.1
45	ジコホール (分解物)	0.9999	13.3	14.6	13.8	14.9	3.3	4.3
46	フサライド	0.9999	12.3	14.3	12.7	14.8	2.9	4.3
47	ホスチアゼート III	0.9999	13.9	18.2	13.2	27.5	2.7	2.8
48	ベンディメタリン	0.9997	14.0	18.0	14.7	22.4	4.8	6.0
49	クロルフェンビンホス (E)	0.9996	14.5	18.5	15.3	25.5	3.1	5.1
50	クロルフェンビンホス (Z)	0.9998	13.4	18.2	14.3	25.4	4.1	5.6
51	フェントエート	0.9998	13.9	17.8	14.9	21.8	4.3	6.2
52	キナルホス	0.9992	11.4	13.3	9.3	15.4	8.1	27.1



53	キャプタン	0.9996	16.5	17.5	17.2	20.3	3.4	5.6
54	ブロシミドン	0.9998	14.5	14.0	14.1	13.8	2.8	3.7
55	トリアジメノール I	0.9998	12.9	18.7	13.4	25.5	6.7	8.0
56	ホルベット	0.9996	11.5	15.4	8.5	16.3	5.0	26.0
57	トリアジメノール II	0.9998	14.0	19.6	15.6	28.4	4.0	6.7
58	メチダチオン	0.9996	14.9	18.9	16.5	24.4	3.5	6.5
59	ブタクロール	0.9997	15.1	19.9	12.0	21.3	3.5	6.1
60	ジスルホトンスルホン	0.9997	14.6	19.0	15.7	23.8	5.0	7.1
61	ブタミホス	0.9999	12.5	18.8	14.0	26.5	4.5	6.7
62	フルトラニル	0.9995	14.8	21.1	16.1	26.6	3.9	5.5
63	プロチオホス	0.9994	15.8	18.3	16.4	20.1	4.4	6.2
64	ブレチラクロール	0.9997	17.5	20.3	18.6	24.3	3.6	5.8
65	フルジオキソニル	0.9985	14.8	20.1	15.9	24.2	4.6	6.3
66	イソプロチオラン	0.9991	15.6	19.4	16.6	22.8	7.9	9.8
67	DDE (4,4')	0.9999	12.7	13.4	12.5	13.4	2.0	2.7
68	ディルドリン※	0.9999	6.3	7.2	6.3	7.1	7.2	7.1
69	ミクロブタニル	0.9990	16.4	18.9	17.5	23.6	3.8	5.8
70	ブプロフェジン	0.9994	15.2	17.8	16.4	21.4	5.0	6.2
71	クレソキシムメチル	0.9990	15.5	18.6	17.5	22.6	5.2	6.1
72	クロロフェナビル	0.9996	20.9	24.1	14.9	18.3	9.3	11.0
73	クロロベンジレート	0.9998	15.1	21.2	15.5	26.1	3.5	5.5
74	フェンスルホチオン	0.9999	13.8	17.8	15.2	30.5	3.7	5.0
75	オキサジキシル	0.9994	15.3	18.1	16.1	22.5	3.5	5.8
76	DDD (4,4')	0.9998	14.2	16.4	15.0	17.7	2.8	5.6
77	DDT (2,4')	0.9998	14.6	20.4	15.8	25.4	3.4	6.1
78	エチオン	0.9996	14.2	16.4	15.0	17.7	2.8	5.6
79	メプロニル	0.9988	17.0	21.5	18.2	29.6	4.3	6.3
80	スルプロホス	0.9990	17.9	22.5	18.0	24.7	4.6	6.5
81	エディフェンホス	0.9993	16.1	18.3	17.3	20.9	8.1	7.3
82	シアノフェンホス	0.9992	16.1	21.3	16.5	31.5	4.5	2.8
83	プロピコナゾール I	0.9984	15.9	18.3	17.5	25.5	6.8	7.0
84	プロピコナゾール II	0.9996	14.8	19.6	16.0	24.8	5.2	6.7
85	DDT (4,4')	0.9997	14.2	17.6	12.9	19.8	1.5	7.1
86	テブコナゾール	0.9995	15.3	20.8	17.1	31.9	3.5	6.5
87	ビリダフェンチオン	0.9997	13.8	21.0	15.0	29.9	5.4	5.0
88	イブロジオン	0.9997	15.3	21.0	12.8	24.8	6.6	7.5
89	ピフェントリン	0.9997	14.4	21.2	15.6	25.8	3.1	5.9
90	EPN	0.9995	16.0	19.5	16.2	26.0	2.9	5.8
91	エトキサゾール	0.9997	15.2	20.2	17.4	25.7	5.7	7.0
92	フェンプロバトリン	0.9995	17.0	22.8	19.3	28.0	6.0	7.4
93	テブフェンピラド	0.9988	17.5	20.7	19.4	26.3	5.0	5.1
94	テトラジホン	0.9999	16.0	15.1	15.3	16.4	5.0	5.6
95	ホサロン	0.9999	13.5	22.4	14.1	28.3	5.2	4.8
96	シハロトリン (λ)	0.9999	14.7	22.1	13.8	27.1	3.9	4.9
97	ビリプロキシフェン	0.9983	19.1	22.6	19.4	25.3	3.8	6.2
98	メフェナセット	0.9990	17.2	23.2	18.5	30.3	3.5	6.3
99	シハロトリン (γ)	0.9999	15.4	21.7	17.1	30.7	6.6	8.9
100	アクリナトリン	0.9998	12.8	20.4	9.4	22.6	7.5	7.9
101	フェナリモル	0.9993	16.7	21.3	17.7	26.7	3.2	6.3
102	ピラクロホス	0.9997	15.6	22.3	16.1	37.3	5.5	4.6
103	ピテルタノール II	0.9999	15.5	25.9	21.0	44.1	2.8	5.2
104	ベルメトリン (cis)	0.9997	17.2	25.9	22.6	32.9	6.6	8.6
105	クマホス	0.9997	15.5	24.8	17.5	32.9	4.3	5.6
106	ベルメトリン (trans)	0.9989	17.5	25.1	20.3	31.9	4.0	6.0
107	カフェンストロール	0.9996	15.5	23.8	14.8	30.0	4.6	4.6
108	シフルトリン I II III IV	0.9998	14.4	23.0	15.5	31.9	4.1	4.5
109	ハルフェンブロックス	0.9998	14.1	22.4	14.9	30.4	3.5	5.5
110	シベルメトリン I II III IV	0.9998	14.4	21.6	16.0	28.0	2.9	5.3
111	フルシトリネート I	0.9998	13.7	22.7	15.6	34.2	4.3	5.9
112	フルシトリネート II	0.9999	14.0	21.9	14.5	30.7	3.7	4.9
113	フェンバレレート I	0.9998	14.0	21.8	16.2	33.1	3.5	5.4
114	フルバリネート-tau-I	1.0000	12.9	20.1	12.7	30.8	2.3	4.0
115	フルバリネート-tau-II	0.9999	12.5	20.2	11.5	28.2	3.4	4.8
116	フェンバレレート II	0.9998	14.0	22.5	14.4	29.3	3.2	6.5
117	ジフェノコナゾール I II	0.9998	14.3	22.0	15.7	38.4	2.7	4.7
118	デルタメトリン	0.9999	12.9	19.6	9.2	20.9	3.3	5.8
119	トルフェンピラド	0.9996	15.5	24.0	17.7	39.2	3.5	5.4

※テルブホス、アルドリノ、ディルドリンは 5ppb 添加

※クロロタロニルは溶媒（アセトン）の影響で分解しているものと考えられます。ナレドについても注入口での熱分解が原因とみられ、ピークの検出ができませんでした。



＜測定後のイオン源の状態＞

一連の測定が終了した後にイオン源の確認を行ないましたが、目視では汚れは観察されませんでした。



4. まとめ

不活性度の高い注入口ライナーやカラムを使用することと、セルフクリーニングイオン源を用いることで、起爆注入や疑似マトリックスの添加を行なうことなく、検量線の直線性、マトリックス存在下の農薬の定量性が向上しました。また、測定後にもイオン源の汚れはほとんど観察されず、メンテナンス頻度を大幅に削減することが可能になりました。

※水素ガスの取り扱いについて

セルフクリーニングイオン源では使用量はわずかですが高純度（99.9999 以上）の水素ガスを使用します。水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。

水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。

より詳細情報は

<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538>

からご覧いただけます。

【GC-MS-201701SG-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、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



Agilent Technologies