

水素キャリアガスを用いたトリプル四重極 GC/MS による食品中残留農薬分析 (3)

20 mx0.18 mm カラムを用いた分析例(APs*添加なし)



Authors

杉立久仁代¹⁾、服部直美¹⁾、
大塚剛史¹⁾、中井隆志¹⁾、
井上里沙²⁾、植田壽美子²⁾、
中村廣志²⁾、中村貞夫¹⁾

- 1) アジレント・テクノロ
ジー株式会社
- 2) 相模原市健康福祉局
保健所衛生研究所

要旨

水素キャリアガスを用い、長さ 20m×内径 0.18mm, 膜厚 0.36 μ m のカラムを使用し、高速分析メソッドを開発し検討を行いました。実試料にはほうれん草およびネギを用い、STQ-A 法で前処理を行いました。検量線、再現性、10ppb 相当添加の定量値とも良好な結果が得られました。

Key word：食品中残留農薬分析、水素キャリアガス、トリプル四重極 GC/MS、7000D

*APs : Analyte Protectants の略

1. はじめに

ヘリウムガスはGC/MSのキャリアガスとして使用されていますが、近年のヘリウムの供給不足に伴い、価格の高騰や入手困難な状況が続いています。水素は適用できる線速度の範囲が広く、分離能を維持しながら高速分析への応用が可能です。また、水素はGC-MSのEIイオン化効率への影響も最小限にすることが可能です。

本アプリケーションノートでは、内径0.18mmのカラムを用い、高速分析メソッドの検討を行いました。

2. 方法

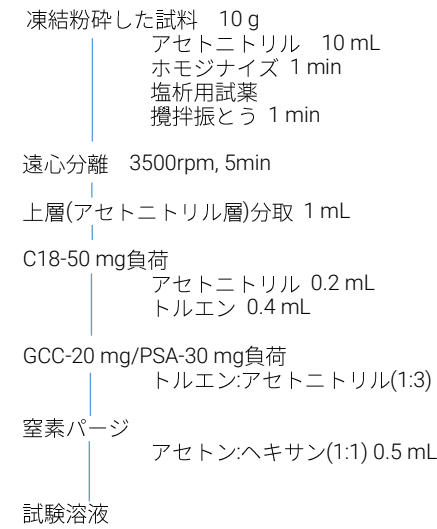
方法

試料前処理 : STQ-A法 (アイスティサイエンス社) に従い抽出/精製した検液を窒素パージにて乾固した後、アセトン/ヘキサン (1:1) で再溶解しました。

検討対象農薬 : 99成分 (関東化学社製)

検討対象作物 : ほうれん草、ネギ (いずれも凍結粉砕)

前処理フロー



条件設定

カラムには、長さ20 m×内径0.18 mm、膜厚0.36 μmを選択しました。残留農薬分析で一般に使用される長さ30 m×内径0.25 mm、膜厚0.25 μmと同じ相比のカラムを使用すると負荷量が64%程度減少しますが (36%の負荷量)、膜厚の厚い0.36 μmを用いることで、30mカラムの76%の負荷量が期待できます。

条件検討を行うにあたって、感度の点から最適流量の検討を行いました。検討の結果、化合物によって最適流量が異なることが分かりましたが (図1)、今回は高速分析を目

標に、流量を1.8 mL/minとしました。また、注入量を0.5~2 μLまで段階的に変化させてレスポンスを確認したところ (図2)、いずれのピーク形状も良好でしたので、注入量は2 μLとしました。

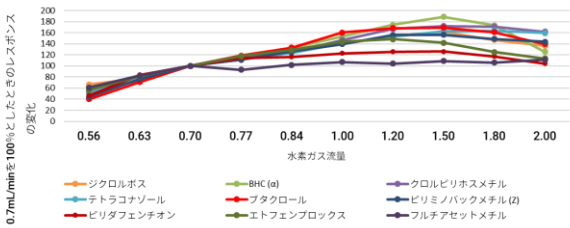


図1 水素キャリアガス流量と農薬のレスポンス

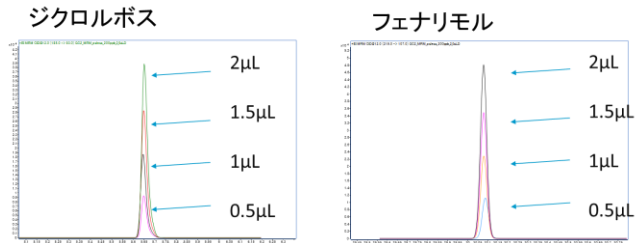
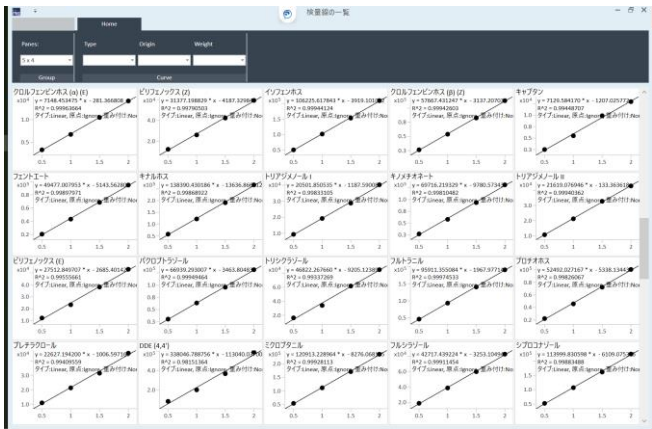


図2 注入量と農薬のレスポンス(上)、およびピーク形状 (下)

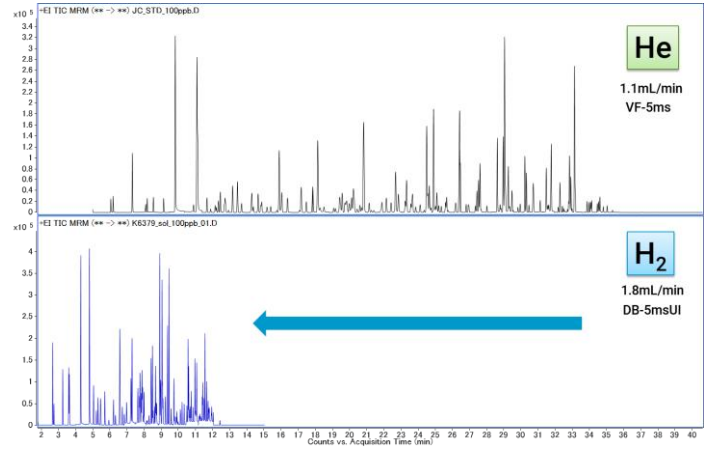


図3 通常の残留農薬分析(上)と高速分析(下)の比較クロマトグラム

GC/MS条件

GC-MSシステム: Agilent 7890B GC/7000D
カラム: DB-5msUI 20 m×0.18 mm, 膜厚 0.36 μm
(P/N: 122-5523UI)
注入量: 2 μL
注入口温度: 250℃
ライナー: ウルトライナートライナー (P/N: 5190-2293)
注入: パルスドスプリットレス (40 psi, 1 min)
カラム流量: 水素 1.8 mL/min (コンスタントフロー)
オープン: 70 °C(2 min)-65 °C/min-150°C-10°C/min-200°C
-25°C/min-320°C(3 min) (total 15min)
イオン源温度: 350℃
四重極温度: 150℃
MS モード: MRM

3. 結果

検量線の確認

計99成分の農薬を測定し、5~200 ppb(但し、アセフェート、メタミドホス、アセタミプリドは5倍量)の6点で検量線を作成したところ、決定係数 (r²) が0.997以上を満たした農薬は97成分と良好でした。
また、10 ppbを連続で6回測定したときの再現性についてRSD 10%以下の農薬はほうれん草で80%, ネギで82%でした。
なお、本アプリケーションノートでの検討では擬似マトリックスは使用しておりません。

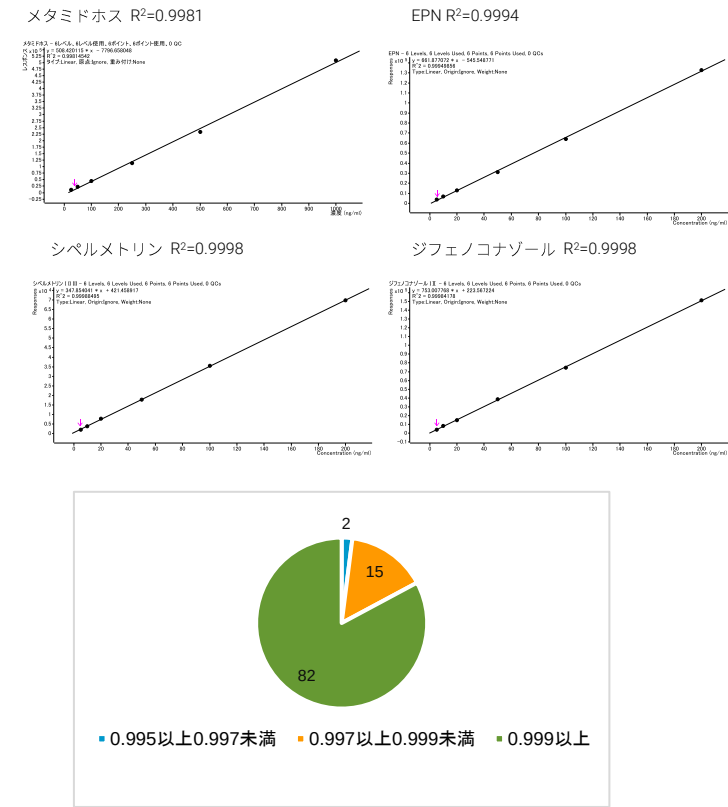


図4. 検量線一例 (5~200ppb, 6点)(上)と決定係数の分布(下)

マトリックス効果の確認

各作物から調製した試験溶液に、混合標準液を最終検液中の濃度が10 ppbになるように加え、マトリックス効果を確認しました。ほうれん草、ネギとも、70%以上の農薬でマトリックス効果は150%以下でした。
また前アプリケーションノートGC-MS-202003SG-002「水素キャリアガスを用いたトリプル四重極GC/MSによる食品中残留農薬分析(1)」と同様に、一部のピレスロイド系農薬で異性化ピークの出現や、レスポンスの低下が認められましたが、キャリアガスによる影響ではないと考えられました。

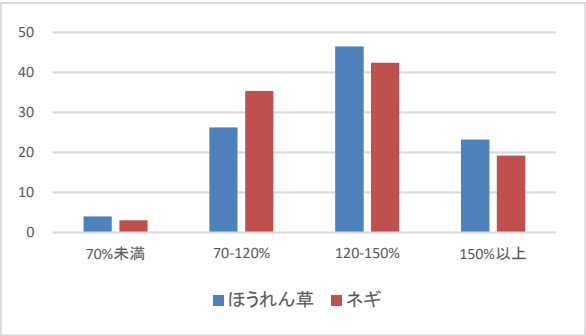


図5. ほうれん草、ネギのマトリックス効果

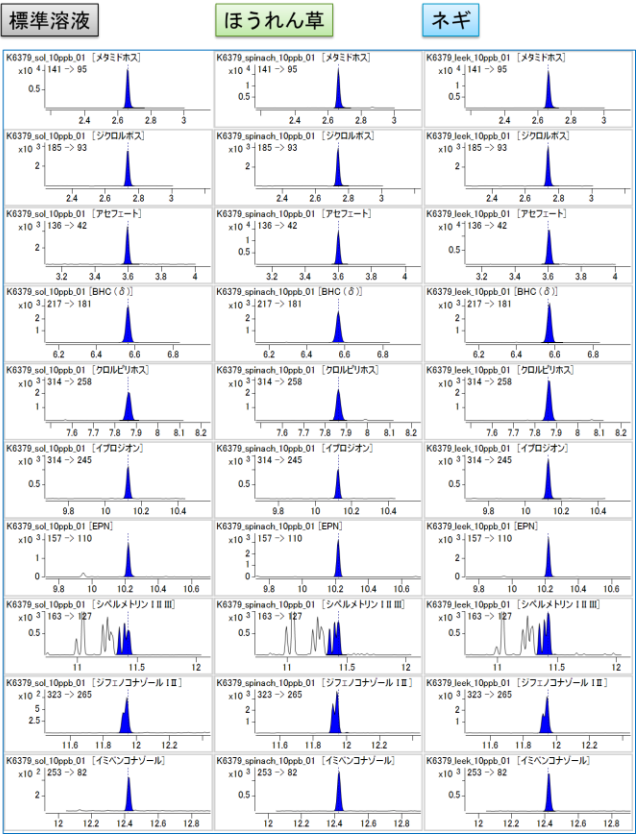


図6. 標準溶液、ほうれん草、ネギのMRMクロマトグラム(10ppb)

4. 結果

水素をキャリアガスとして高速分析メソッドの検討を行いました。キャリアガス流量を増やし、GCオープンの昇温条件を速くすることで、15分の高速分析が可能となりました。ただし、高速分析の際には測定できる農薬数が限られます。測定結果から、本手法による高速分析は1農薬2トランジションの設定の場合、およそ100農薬程度までが最適と考えられます。また、高速分析メソッド作成の場合にはピーク幅が狭くなるため、データポイントが十分に確保できるようサイクルタイムを設定する必要があります。

このアプリケーションノートでは約15分の高速分析例を示しましたが、昇温条件を変更することで、分析時間を調整可能です。それに伴い、設定農薬数の変更も可能です。いずれの場合においても、測定対象農薬のリテンションタイムの確認が必要となります。

さらに、長さ30 m×内径0.25 mm, 膜厚0.25 µmのカラムと比較して(アプリケーションノートGC-MS-202003SG-002「水素キャリアガスを用いたトリプル四重極GC/MSによる食品中残留農薬分析(1)」参照)、本手法ではマトリックス効果が若干高く観測されました。カラムへの負荷量が30mカラムと比較して少ない(標準溶液では問題ないが実試料の場合マトリックス量が多い)ことなどが原因と考えられ、内

径0.18mmのカラムを用いる場合は、必要に応じて、できるだけ導入量を少なくする、起爆注入を使用する、擬似マトリックスを使用するなどのマトリックス効果の対応が必要と考えられます。

※水素ガスの取り扱いについて

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最新の注意の上で取り扱う必要があります。より詳細な情報は、

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

からご覧いただけます。

※本アプリケーションノートは、第115日本食品衛生学会学術講演会(2019, 船堀)で発表したものです。

参考文献

- 1) 杉立ら、第115回日本食品衛生学会(2019)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2020
Printed in Japan, March 19, 2020
GC-MS-202003SG-004
DE44316.93375

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

