

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 (4)

40 m×0.25 mm カラムを用いた分析例(APs*添加なし)



Author

杉立久仁代

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

水素キャリアガスを用い、長さ 40m×内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m のカラムを使用して、分析法の検討を行いました。長さ 40m のカラムを用いることで、残留農薬分析で一般的に使用される 30m カラムで作成された既存のデータベース(キャリアガス流量やリテンションタイム情報)を使用することが可能となりました。実試料にはいちごおよび春立菜を用い、通知法に準じた方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

食品中の残留農薬分析では、キャリアガスとしてヘリウムを用いた分析が一般的ですが、近年の世界的なヘリウムガスが供給不足で入手困難な状況にあります。

そこで、水素をキャリアガスとして用い、長さ40m×内径0.25mm、膜厚0.25μmのカラムを用いた分析法を開発し検討しました。水素は粘性がヘリウムより低く、通常の残留農薬分析で用いられる長さ30m×内径0.25mm、膜厚0.25μmのカラムを使用した場合には、注入口圧力が低くなるため、30mカラムとヘリウムキャリアガス用いて作成したデータベースを使用することはできません。カラムの長さを変更することで、既存のデータベースの使用が可能となりましたので、報告いたします。

2. 方法

方法

試料前処理 通知法に準じ抽出/精製

検討対象作物 ： いちご、春立菜

検討対象農薬： 372成分(林純薬工業製農薬混合溶液Ⅰ～Ⅶにアセフェート、メタミドホスなどを追加したもの)

GC/MS条件

GC-MSシステム: Agilent 7890B GC/7000D
カラム：VF-5ms 40 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm(Custom)
注入量: 2 μL
注入口温度: 250℃
ライナー：ウルトライナーライナー (P/N: 5190-2293)
注入：パルスドスプリットレス (15 psi, 1 min)
カラム流量: 水素 1.1 mL/min (コンスタントフロー)
オープン: 70℃(2 min)-25℃/min-150℃-3℃/min-200℃
-8℃/min-310℃(5 min) (total 40.6min)

※リテンションタイムロッキングでクロルピリホスメチルが17.469分になるように調整しました。これはIntelligent MRMデータベースのR.T.3.(ヘリウムキャリアガス使用時)と同条件です。

イオン源温度: 320℃ (レンズ9mm)

四重極温度: 150℃

MS モード: MRM

3. 結果

40mカラムを用いて多成分一斉分析の分離の確認を行いました。30mカラムと同等の分離とリテンションタイムの再現が可能でした。(図1)

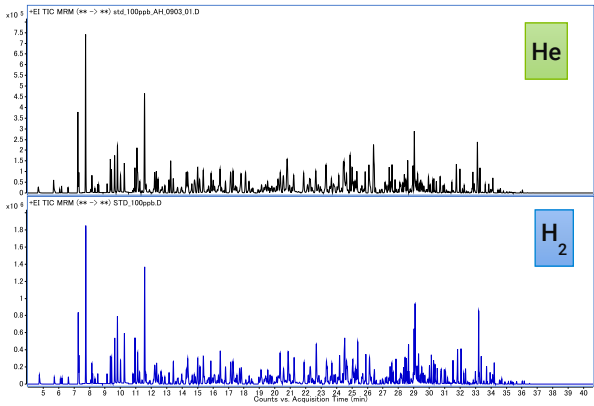


図1 ヘリウムキャリアガス(上, 30mカラム)と水素キャリアガス(下, 40mカラム)のMRMクロマトグラム(TIC)比較

検量線の確認

農薬372成分を測定し、5～100 ppbの5点で検量線を作成したところ、決定係数 (r^2) が0.997以上を満たした農薬は349成分 (93.8%) と良好でした。また、10 ppbを連続で5回測定したときの再現性についてRSD 10%以下の農薬は標準溶液で89%、いちごで86%、春立菜で76%でした。実サンプルで10ppbの測定が難しかった農薬はプロヒドロジャスモンIIとアレスリンIIでした。また、再現性が20%を超える農薬は、メトプレント、ナレド、メカルバム、カプタホールなどでした。春立菜では、一部のピレスロイド系農薬の再現性が20%を超えましたが、これは、アプリケーションノートGC-MS-202003-SG-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)」と同様の理由によるものだと考えられました。図2に代表的な農薬の検量線を図3に再現性を示します。

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の使用はしておりません。

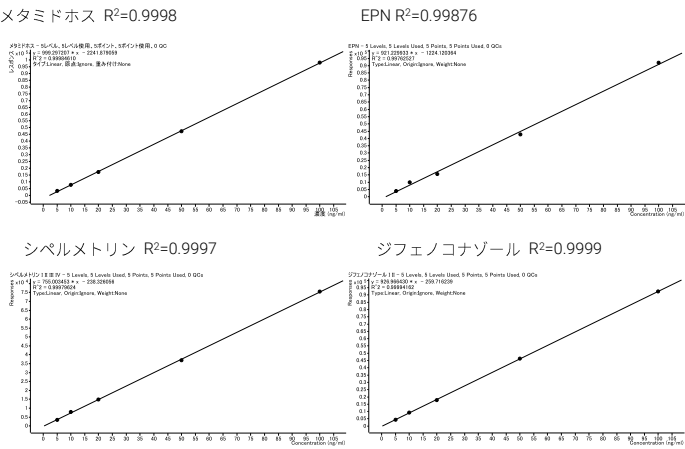


図2 検量線一例 (5～100ppb, 5点)

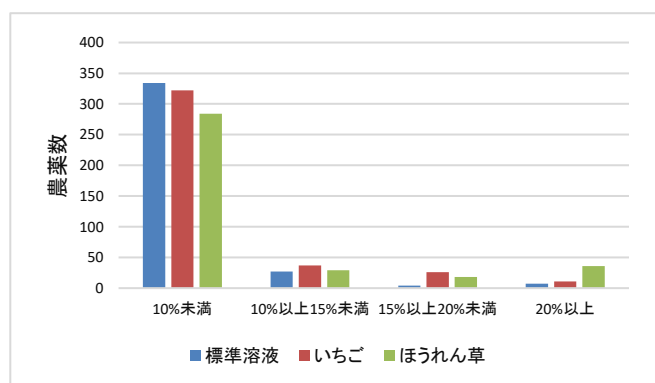


図3 農薬10ppbの再現性分布

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。いちごでは94%以上、春立菜では83%以上でマトリックス効果は150%以下でした。春立菜では一部のピレスロイド農薬が異性化を起りたり分解したりした影響で標準溶液の50-60%程度になる農薬も見受けられました。図4に実試料のマトリックス効果のグラフ、図5に代表的なクロマトグラムを示します。

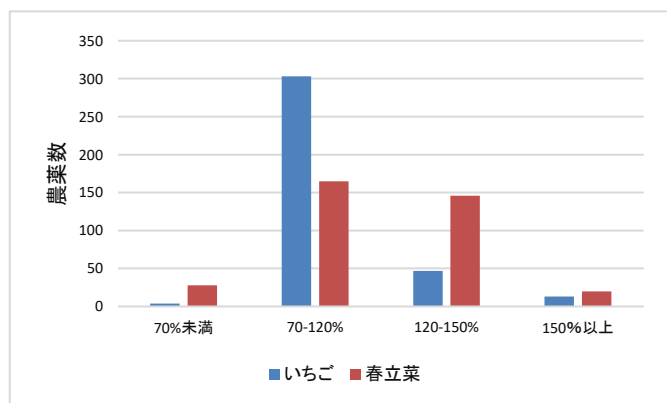


図4 実試料のマトリックス効果

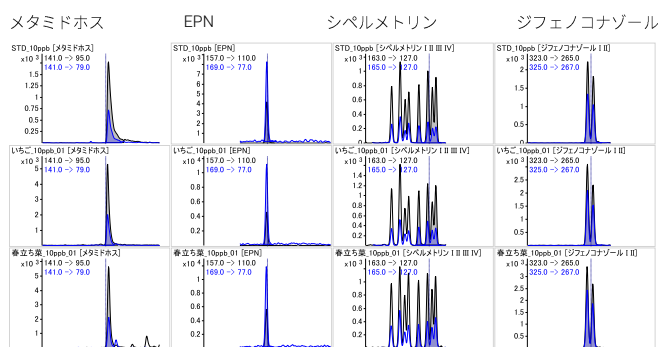


図5. 標準溶液(上)、いちご(中)、春立菜(下)のMRMクロマトグラム例 (10ppb, 但しメタミドホスは50ppb)

まとめ

水素をキャリアガスとして分析法を検討した結果、長さ40mのカラムを使用することで、30mカラムとヘリウムキャリアガスで作成された既存の農薬分析のMRMデータベースの使用が可能となりました。

※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-005
DE44316.9389814815

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers