

水素キャリアガスを用いた GC/MS/MS による 色素のある食物中の農薬分析



著者

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby, and
Limian Zhao
Agilent Technologies, Inc.

概要

本アプリケーションノートでは、ガスクロマトグラフィー/トリプル四重極質量分析装置 (GC/TQ) で最大残留基準値 (MRL) を満たす感度を維持しつつ、水素をキャリアガスとして用いて農薬分析をするための重要な戦略を解説します。今回の調査での重要な取り組みには、推奨されるカラム構成、最適化されたインジェクション条件、水素キャリアガスと使用するために開発された質量分析計 (MS) 電子イオン (EI) 源ハードウェアの適切な選択が含まれています。20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) Agilent HP-5ms UI ミッドカラムによるバックフラッシュ構成により、ヘリウムと同じリテンションタイムを維持でき、メソッド変換に伴う時間を節約できました。水素での最適な条件下で達成されたクロマトグラフィー分離能は、ヘリウムを用いた場合よりも優れていました。最適化された注入条件には、溶媒ベントモード、2 mm ディンプルライナ、およびアナライトプロテクタントの使用があります。ヘリウムでよく使用される注入条件で水素キャリアガスを使用した場合と比べると、最適化された条件で水素を使用した場合の分析対象成分のレスポンスは平均で 10 倍向上しました。Agilent HydroInert と Agilent 超高感度イオン源 (HES) の両方で、得られたスペクトルは水素とヘリウムの使用でほぼ一致しており、ヘリウムの場合と同じマルチプルリアクションモニタリング (MRM) トランジションおよびコリジョンエネルギーを使用することができました。同じ MRM、コリジョンエネルギー、およびリテンションタイムの使用が可能となることで、ヘリウムから水素への切り替えは大幅に簡素化されました。

結果として得たこのメソッドにより、HydroInert および HES イオン源の両方で、色素のあるホウレンソウマトリックス中の 203 種類のターゲット農薬のうち 90 % 以上を 10 ppb のデフォルト MRL 以下で定量することができました。水素での分析に最大の課題を提示する、水素との反応の影響を受けやすい化合物のメソッド検出限界 (MDL) が、ppb 未満の範囲内となり、HES を用いることでより高い感度およびより低い MDL を可能にしました。広い濃度範囲にわたってキャリブレーション性能が示され、SANTE/11312/2021 ガイドラインに適合しました。203 種類のターゲットのうち 94 % 以上で相対標準誤差 (RSE) は 20 % 未満でした。テクナゼンのような水素と最も反応しやすい化合物も、HydroInert および HES イオン源を用いてそれぞれ 0.5 ~ 5,000 ppb および 0.1 ~ 1,000 ppb の範囲にわたって正確に定量できました。最後に、正確な定量および信頼できる化合物同定のための、同時ダイナミック MRM/フルスキャンデータ取り込みモードを実証しました。同定は、水素キャリアガスを使用し、Agilent 8890/7000E および Agilent 8890/7010C GC/TQ システムでスペクトル照合に基づいて実行しました。

はじめに

繰り返し起こるヘリウム不足および近年の価格上昇により、GC/MS 分析を水素キャリアガスへ適応させる強い要望があります。ヘリウムは GC/MS にとって最適なキャリアガスですが、実行可能な代替に水素が浮上しています。メソッド変換のために適切な手段がとられると、水素は分析にクロマトグラフィー上の利点をもたらします。^{1, 2} さらに、水素は持続可能なラボの実践にとって再生可能で費用効率の高い代替として浮上しています。しかし、ヘリウムとは異なり、水素は化学的に不活性ではありません。水素が、ターゲット化合物、マトリックス成分、および溶媒と反応する可能性があるため、この不活性度の不足は懸念を生じさせます。このような反応は、化合物の分解、ピークテーリングのようなクロマトグラフィーに関する問題、質量スペクトルでのイオン比の歪み、ライブラリ照合での妥協、感度の低下につながる可能性があります。したがって、ヘリウムから水素キャリアガスへの切り替えには適切な注意が必要です。「Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion Guide (Agilent EI GC/MS 機器のヘリウムから水素キャリアガスへの切り替えのユーザーガイド)」¹ は、ヘリウムから水素キャリアガスへのメソッド変換のための詳細な手順を提供します。このユーザーガイドでは、水素キャリアガスに適切に移行する際に必要になる、水素の安全性に関する考慮事項と手順の概要について説明されています。

HydroInert イオン源の発売以降、さまざまなアプリケーションが水素キャリアガスを使用して適切に実装されてきました。これらのアプリケーションには、GC/MS³ および GC/MS/MS⁴ による半揮発性有機化合物の分析、揮発性化合物の分析⁵、GC/MS⁶ および GC/MS/MS⁷ による環境サンプル中の多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析、GC/MS⁸ による乳児用調製粉乳中の PAH の分析、香料と香気成分の GC/MS 分析⁹、EPA TO-15 分析¹⁰ があります。農薬の分析では、ヘリウムを農薬キャリアガスとして使用する場合でも、たくさんの農薬の多様で不安定な性質および農薬が存在する複雑なマトリックスのために、農薬分析に固有の課題一式が提示されます。サンプル前処理におけるベストプラクティスおよびヘリウムキャリアガスによる農薬の GC/MS/MS 分析はこれまでの調査で説明されてきました。¹¹ 本アプリケーションノートでは水素キャリアガスによる農薬の分析のための重要な戦略を説明するとともに、高品質で妥協のない結果を提示します。水素を用いた食物中の農薬の適切な分析を実現する要素を、次に示します。

- 効果的なサンプル抽出とマトリックススクリーンアップ、例えば QuEChERS 抽出とこれに続く Agilent Captiva EMR パススルー クリーンアップ
- 2 mm ディンプルライナと温度プログラムが可能なマルチモード 注入口 (MMI) での溶媒ベント注入モード
- アナライトプロテクタントの使用
- ヘリウムメソッドと同じ相比を持つミニボアカラム (20 m × 20 m、0.18 mm × 0.18 μm)
- ミッドカラムバックフラッシュ
- メソッド変換技術およびリテンションタイムロッキング技術
- 水素とイオン源の反応が低減または除去される EI イオン源

今回の調査には新たに、水素キャリアガスによる農薬分析での、標準 Inert Plus Extractor EI イオン源、HydroInert イオン源、および HES を含む、さまざまな EI イオン源の評価が含まれています。Agilent 8890/7000E および Agilent 8890/7010C ガスクロマトグラフィー /トリプル四重極質量分析装置 (GC/TQ) システムはいずれも、水素キャリアガスによる分析のニーズを満たすのに最適でした。

結果として得られたメソッドを、ホウレンソウの QuEChERS 抽出液中の広範な 203 種類の GC で検査できる農薬に適用して、メソッドの感度を示しました。達成された感度は、農薬を MRL で定量するために十分でした。キャリブレーション性能が最大 4 桁の濃度範囲にわたって示され、SANTE 11312/2021 ガイドラインにも適合しました。¹² 同時ダイナミックマルチプルリアクションモニタリング (dMRM) およびスキャン (dMRM/scan) データ取り込みモードが、スペクトルのデコンボリューション

およびスペクトライブラリの検索による化合物スクリーニングとして立証され、同時に dMRM データが正確な定量のために使用されました。HydroInert および HES イオン源によるイオン源内での水素反応の低減/除去は、ライブラリの一致スコアを大幅に向上させ、このため、ターゲットとしていない化合物の同定確認もできました。

実験方法

GC/TQ 分析

8890/7000E と 8890/7010C GC/TQ システム (図 1A) を使用し、水素キャリアガスで最高の性能を達成するように構成しました。Agilent 7693A オートサンプラ (ALS) と 150 ポジショントレイ、溶媒ベントモードで動作する MMI、2 個の同じ 20 m カラム (0.18 mm × 0.18 μm) の間にインストールした Agilent パージ付き Ultimate ユニオン (PUU) で提供されるミッドカラムバックフラッシュ機能、および 8890 GC ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) モジュールを組み合わせて、GC を構成しました (図 1B)。バックフラッシュ機能は付きませんが、40 m カラムを 2 個の 20 m カラムの代わりに使用することも可能です。オプションの 3 mm および 6 mm レンズを含むさまざまな EI イオン源の構成を 7000E GC/TQ を用いて評価しました。7000E GC/TQ での最高の性能は、デフォルトの 9 mm レンズの HydroInert イオン源を搭載した場合に達成されました。7010C GC/TQ では、標準の HES を使用した場合に、水素キャリアガスでの優れた性能を提供しました。「Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion Guide (Agilent EI GC/MS 機器のヘリウムから水素キャリアガスへの切り替えのユーザーガイド)」¹ に記載されたヘリウムから水素キャリアガスへの GC/TQ 変換時のベストプラクティスに従って、安全で適切な変換を確保しました。機器の操作パラメータを表 1 に示します。

メソッド変換ソフトウェアを使用すると、ピークが同じ順序で溶出されるなど、相対溶出順序を確実に維持しながら現行の GC メソッドを別の GC カラム構成およびキャリアガスに移すことができます。^{13, 14} このソフトウェアは、Agilent GC カリキュレータおよびメソッド変換ソフトウェアのページからダウンロードできる GC ツールに含まれています。¹⁵ 今回の調査では、20 m × 20 m カラム構成での水素キャリアガスのおおよその流量を決定するためにメソッド変換手法を使用しました。このメソッドにより、ヘリウムキャリアガスでの従来の 15 m × 15 m メソッドと名目上同じ、すなわち速度ゲインが 1 のリテンションタイムを得ました。この流量は、カラム 1 およびカラム 2 それぞれに対して 1 mL/min および 1.2 mL/min でした。次に、クロルピリホスメチルの 9.143 分でのリテンションタイムロッキングの結果は、別のアプリケーションノート¹¹ および GC/MS/MS Pesticide Residue Analysis リファレンスガイド¹⁶ に記載されている水素と従来の 20 分のヘリウムメソッドの各リテンションタイムと正確に一致しました。クロルピリホスメチルがリテンションタイムロッキング化合物として選択される理由は、分析が困難でなく、農薬のクロマトグラフィー範囲の中ごろで溶出し、農薬データプログラムラボ内で GC で検出できる農薬のプロセスコントロール化合物として一般的に使用されているためです。¹⁶ リテンションタイムロッキングは、新しいカラムまたは新しい機器が今回の調査で使用した MRM データベースなどのデータベース、または既存のメソッドで提供されるリテンションタイムと正確に一致するリテンションタイムを持つことができるようにする技術です。これにより、ある機器から別の機器に、および Agilent GC/MS および GC/MS/MS 機器間でグローバルにメソッドを容易に移すことができます。

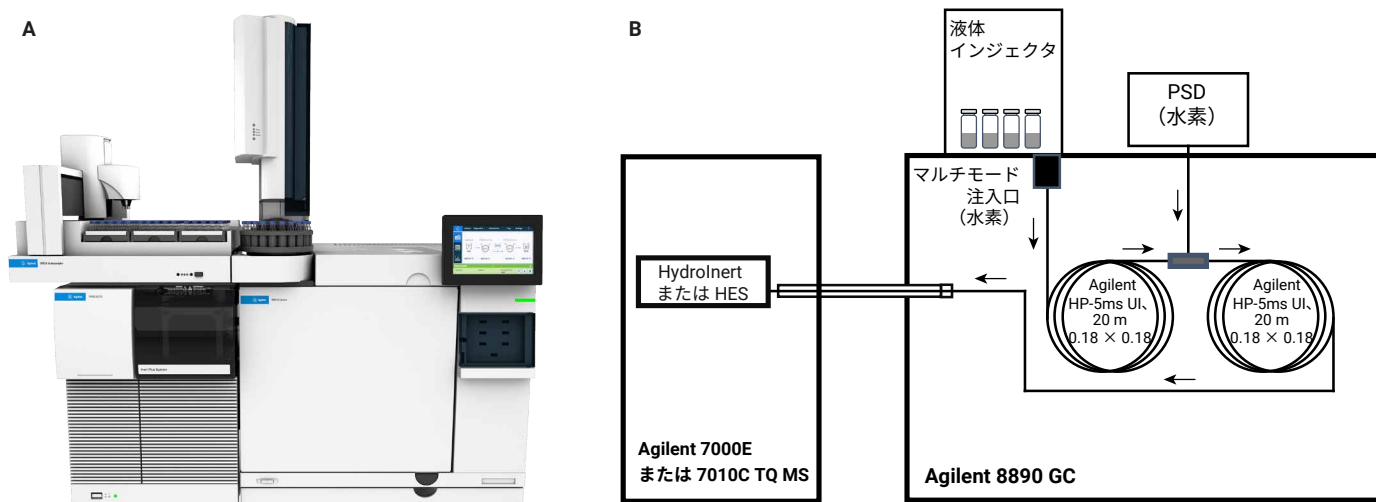


図 1. Agilent 8890/7000E および 8890/7010C GC/TQ システム (A) とシステム構成 (B)

表 1. 水素キャリアガスによる農業分析での Agilent 8890/7000E および 8890/7010C GC/MS の条件

GC	
モデル	高速オープン、オートインジェクタ、トレイ搭載の Agilent 8890
注入口	マルチモード注入口 (MMI)
モード	溶媒バント
スプリットバントへのバージ流量	2.56 分で 60 mL/min
セプタムバージ流量	3 mL/min
バント流量	100 mL/min
バント圧力	5 psi、0.06 分まで
セプタムバージ流量モード	切り替え
クライオ	オン (空気)
クライオ使用温度	200 °C
注入量	2.0 µL
L1 エアギャップ	0.2 µL
ガスセーバ	オフ
注入口温度	60 °C で 0.06 分間、その後 600 °C /分で 280 °C まで
ポストラン注入口温度	310 °C
ポストラントータル流量	25 mL/min
キャリアガス	水素
注入口ライナ	ウルトライナート 2 mm ディンプルライナ
注入口ライナの部品番号	5190-2297
オープン	
オープン初期温度	60 °C
初期オープン保持	1 分
昇温速度 1	40 °C /min
到達温度 1	170 °C
到達オープン温度保持 1	0 分
昇温速度 2	10 °C /min
到達温度 2	310 °C
到達オープン温度保持 2	2.25 分
合計分析時間	20 分
ポストラン時間 (バックフラッシュ時間)	1.5 分
平衡化時間	0.5 分
カラム 1	
タイプ	Agilent HP-5ms UI (p/n 19091S-577UI)
長さ	20 m
内径	0.18 mm
膜厚	0.18 µm
コントロールモード	定流量
流量	1.0 mL/min (公称、リテンションタイムロッキング前)
注入口接続	マルチモード注入口 (MMI)
出口接続	PSD (PUU)
PSD バージフロー	5 mL/min
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	-6.260 mL/min

カラム 2	
タイプ	Agilent HP-5ms UI (p/n 19091S-577UI)
長さ	20 m
内径	0.18 mm
膜厚	0.18 µm
コントロールモード	定流量
流量	1.2 mL/min (公称、リテンションタイムロッキング前)
注入口接続	PSD (PUU)
出口接続	MSD
ポストラン流量 (バックフラッシュ時間)	6.406 mL/min
MSD	
モデル	Agilent 7000E または 7010C
イオン源	Hydrolnert (G7006-67930) または HES
真空ポンプ	パフォーマンスタワー分子ポンプ
チューニングファイル	Atunes.eiex.jtune.xml または Atunes.eihs.jtune.xml
溶媒待ち時間	3.75 分
四重極温度 (MS1 および MS2)	150 °C
イオン源温度	280 °C
モード	dMRM、スキャン (45 ~ 450 m/z、220 ms)、dMRM/スキャン (200 ms)
He クエンチガス	オフ
N ₂ コリジョンガス	1.5 mL/min
コリジョンエネルギー	P&E 4.0 のヘリウム用のリストと同じ
MRM 統計値	
MRM 総数 (dMRM モード)	614
最小ドウェルタイム	3 ms
最小サイクル時間	69.8 ms
最大同時 MRM 数	52
EM 電圧ゲインモード	10
スキャンパラメータ	
スキャンタイプ	MS1 スキャン
スキャン範囲	45 ~ 450 m/z
スキャン時間	220 ms
ステップサイズ	0.1 amu
スレッシュホールド	0
EM 電圧ゲインモード	1
Agilent MassHunter ワークステーション	<ul style="list-style-type: none"> - GC/MS システム用 MassHunter Acquisition ソフトウェア 10.2 - MassHunter Quantitative 10.1 - Unknowns Analysis Quantitative Analysis 10.1 - MassHunter Qualitative 10

水素キャリアメソッドと Agilent MassHunter 農薬および環境汚染 MRM データベース (P&EP 4、部品番号 G9250AA) との間のリテンションタイムの正確な一致により、MS メソッドをシームレスに作成でき、大幅な時間削減が可能になりました。このデータベースには、1,100 を超える各化合物ごとに最大 9 つの MRM トランジション、およびヘリウムまたは水素を用いた 20 分間の分析のリテンションタイムが含まれています。P&EP 4 の使用により、ターゲットダイナミック MRM (dMRM) メソッドを簡単かつすばやく設定できました。

dMRM モードでのデータ取り込みにより、大規模な多成分系の分析に対応でき、自動化されてきわめて効率的なドウェルタイム分布によって狭いピークの正確な定量が可能になりました。dMRM 機能の使用は結果的に、合計 614 個の MRM トランジションおよび最大 52 個の同時 MRM によって、203 種類もの農薬一式の適切な分析をもたらしました。また、dMRM では他の成分を簡単に追加したり削除したりできます。

水素キャリアガスでの質量スペクトルの評価およびマトリックス抽出物の最初のスクリーニングには、フルスキャンデータ取り込みモードを使用しました。このスクリーニングにより、イオン源への負荷を評価し、QuEChERS 抽出の前のサンプルクリーンアップ手順の効率をモニタリングしました。最初のスクリーニングには、ブランクマトリックス、代表的なサンプル、またはマトリックス適合キャリアレーション標準のいずれかを使用できます。

さらに、同時 dMRM/スキャンデータ取り込みモードは、大規模な多成分系の分析の同時ターゲット定量および 1 回の分析内での未知化合物の分析やレトロスペクティブ分析のためのフルスキャンデータ取り込みを可能にしました。

今回の調査では、Agilent MassHunter ワークステーションリビジョン 10.1 および 10.2 (GC/MS システム向けの MassHunter Acquisition ソフトウェア 10.2 を含む)、Unknowns Analysis を含む MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア 10.1、MassHunter Qualitative Analysis 10.0 パッケージを使用しました。

サンプル前処理

図 2 に、サンプル前処理ワークフロー図を示します。サンプル前処理は、主に、従来の QuEChERS 抽出によるサンプル抽出と Captiva Enhanced Matrix Removal (EMR) によるパススルークリーンアップの 2 つのステップで構成されます。クロロフィルを多く含む新鮮なマトリックス (ホウレンソウ) には、Captiva EMR-High Chlorophyll Fresh、NH₂ 含有 (Captiva EMR-HCF1) カートリッジを使用しました。新しいサンプル前処理ワークフローにより、シンプルな手順で、サンプルマトリックスの除去性能とターゲット化合物の定量データ品質がどちらも高まることがわかりました。

図 2 に示すように、最初にサンプルを従来の Agilent Bond Elut QuEChERS EN 抽出キット (部品番号 5892-5650CH) を使用して抽出しました。

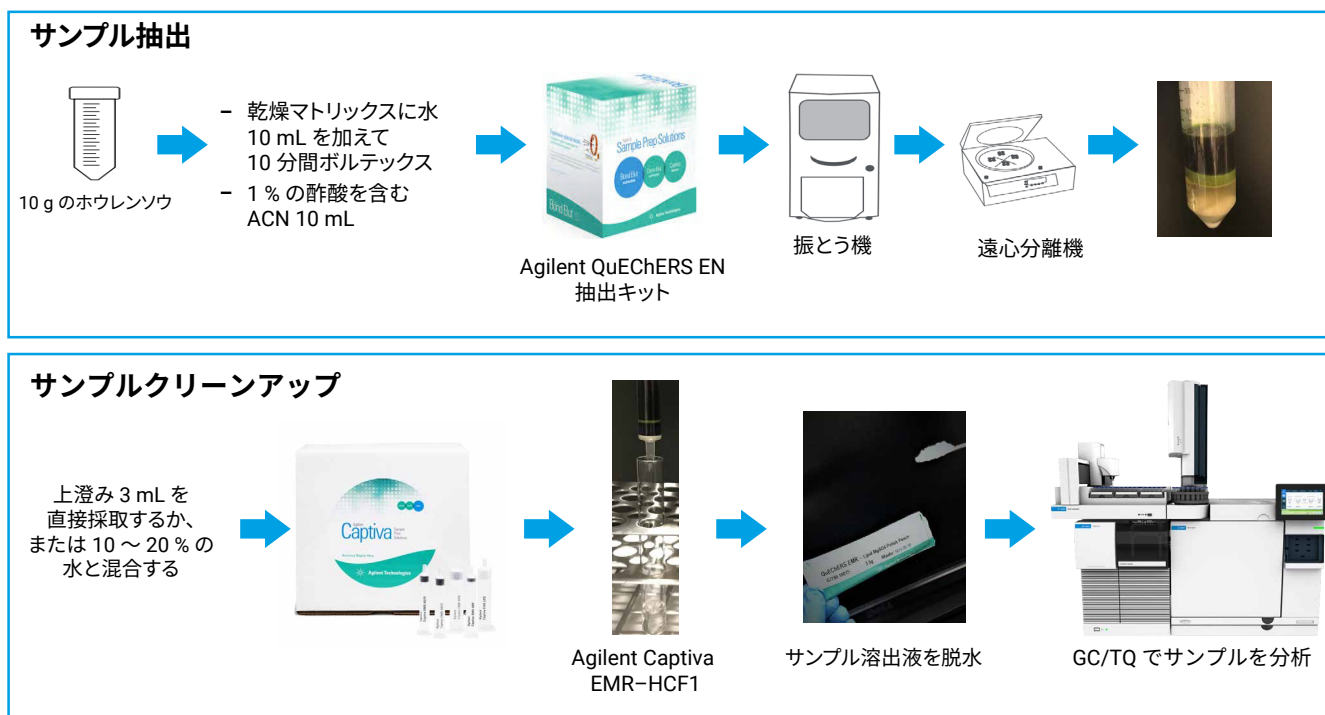


図 2. 従来の Agilent QuEChERS 抽出、その後の Agilent Captiva EMR パススルークリーンアップを含む、サンプル前処理のフローチャート

抽出には、ホモジナイズした生のホウレンソウ (10 g) を使用しました。次に 1 % の酢酸を含む 10 mL のアセトニトリル (ACN) を添加して抽出しました。抽出後、3 mL の未処理の抽出液をパススルークリーンアップのために Agilent Captiva EMR-HCF1 カートリッジ (部品番号 5610-2088) に移しました。Agilent 加圧式マニホールド SPE カートリッジ 48 本用 (PPM-48、部品番号 5191-4101) を使用して、Captiva EMR パススルークリーンアップ処理を実行しました。サンプル溶出液を収集し、無水 MgSO₄ (Agilent 部品番号 5982-0102) でさらに脱水しました。これで GC/TQ 分析用サンプルの準備が完了しました。

アナライトプロテクタント (AP)

分析対象物保護溶液 (AP) の原液が、注入されるサンプル量の 10 % となるように、AP をすべてのサンプルに添加しました。AP の原液は、10 mg/mL の 3-エトキシ-1,2-プロパンジオール (エチルグリセロール)、1 mg/mL の D-ソルビトール、1 mg/mL の L-グルコノラク톤を、1 % 酢酸と 12 % 水 (v/v) を含む ACN に融解させたものです。この混合液は、論文審査のある学術専門誌で報告されているように、最も期待できる AP の組み合わせであることが分かっています。¹⁷ これまでに発行されているアプリケーションノートに記述されているように、AP は、Agilent 7693A オートサンブラを使用したサンドイッチ注入を用いて添加できます。^{18、19} AP の使用時、シリンジプランジャの貼りつきを防止するために 1 つのシリンジ洗浄溶媒を ACN/イソプロパノール混合物 1:1 (v/v) で構成することが推奨されています。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チッププランジャシリンジ (10 µL) もこの点で有用でした (アジレント部品番号 G4513-80220)。

マトリックス適合キャリブレーション

キャリブレーション性能は、0.1、0.5、1、5、10、50、100、250、500、1,000、および 5,000 ppb を含む、0.1 ~ 5,000 ppb (w/v) の範囲の一連のマトリックス適合キャリブレーション標準を使用して評価しました。FDA、USDA などの世界的な政府機関によって規制されている 203 種類の化合物を含む GC 用多成分残留農薬キット (部品番号 32562、Restek、米国ペンシルベニア州ベルフォント) を、マトリックス適合キャリブレーション標準の調製に使用しました。注入済みサンプル中の農薬濃度に対応させて、ppb (w/v) で濃度を示しました。QuEChERS サンプル前処理手順は希釈係数を 1 としました。このため、サンプル中の ppb で報告された濃度はオリジナルの農作物での µg/kg に対応します。バイアル中の最終濃度 50 ppb の標準 α-BHC-d6 (Agilent QuEChERS IS 標準番号 6、部品番号 PPS-610-1) を、ターゲット農薬の定量に内部標準として使用しました。

HydroInert イオン源と HES イオン源の両方で、SANTE 11312/2021 に概要が示されている分析メソッドの評価および性能基準に従って、開発されたメソッドのキャリブレーション性能を評価しました。¹² 最大 11 レベルを含むマルチレベルキャリブレーションを使用しました。直線および二次曲線のどちらでも、相対標準誤差 (RSE) の低い値となる適切なキャリブレーション関数を使用しました。重み付け係数 1/x により、キャリブレーション範囲全体で精度を維持できました。該当範囲で検量線を使用し、実際の濃度から逆算したキャリブレーション標準の濃度の偏差は ± 20 % 以内に収まっていました。

メソッド検出限界

MDL を推定するためのたくさんの代替手順があります。今回の調査で使った手法は、マトリックス適合キャリブレーション標準の 8 回注入を実行して測定システムの不確かさを評価するものでした。²⁰ この手法は、欧州では Official Journal of the European Communities, Commission Decision of 12 August 2002; Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results²¹、および米国では EPA Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants²² で推奨されています。ほとんどの化合物について、複数回の注入トライアルで選択された濃度は 1 ppb でした。定量下限がより大きい化合物の場合は、5 ppb の濃度で 8 回分析しました。MDL は、式 1 に示す公式を適用して求めました。

$$MDL = s \cdot t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \cdot 2.998$$

式 1.

ただし、

$$t(n - 1, 1 - \alpha) = 99 \% \text{ の場合の } t \text{ 値で } 2.998$$

自由度 $n - 1$ での信頼度レベル

n = 分析回数 (8)

s = 8 回の分析の標準偏差。

計算された MDL < 添加濃度 < 10x 計算された MDL という式を使用して、経験的に決定された MDL を評価し、妥当性を確保しました。

結果と考察

水素でのリテンションタイムを保持しながらクロマトグラフィー分離能を向上

水素キャリアガスを使用した農業分析の実現可能性を評価するために、203種類のGCで検査できる農薬一式を色素のあるホウレンソウマトリックス中で評価しました。推奨されたミニボアカラム構成の使用時に、クロマトグラフィー分離能の向上を達成しました。この構成は2個の20mカラム(0.18mm×0.18μm)と水素キャリアガスを含み、ヘリウムキャリアガスによる従来の20分分析と比較できる20分分析となりました(図3)。水素で使用したオープンプログラムは、ヘリウムで使用するものと同じものであることに注目してください。メソッド変換とその後のリテンションタイムロッキングの組み合わせにより、相対溶出順序を維持して正確にリテンションタイムを一致させながら、従来のヘリウムキャリアガスから水素キャリアガスへ20分分析を移行できました。図3のクロマトグラムの拡大表示部分から、シフルトリン類およびシペルメトリン類のクロマトグラフィー分離能が向上していることがわかります。

クロマトグラフィー分離による利点にはマトリックス干渉の低減および共溶出成分間の干渉の最小化があり、このために数百ターゲットに及ぶことが多い複雑な残留農薬分析を合理化できます。

リテンションタイムを的確に予測でき、ヘリウムで観察されるリテンションタイムと一致させることができるため、大幅な時間短縮およびヘリウムから水素への切り替えの大きな簡素化がもたらされます。この予測は、既存のMRMメソッドのヘリウムからの変換を簡素化する利点を提供し、P&EP4などのヘリウムで作成されたデータベースのリテンションタイムの使用を可能にします。

効果の実証：水素による高速10分分析

ヘリウムから水素へのメソッドの変換に加え、図3に示されるように速度ゲインを1にすることで、水素を使用してより高速な分析を実行できることが示されました。また、以前に発表された別の文献では、ヘリウムを用いた高速10分分析が示されました。²³ 水素および高速分析によるクロマトグラフィー分離能はヘリウムによる従来の20分分析で観察されたものと同様でした。ヘリウムを用いた農薬の高速分析²³ についてのアプリケーションノートで解説されているものと同じミニボア10m×10m(0.18mm×0.18μm) HP-5ms UIカラム構成を水素を用いて使用しました。

水素および10m×10mカラム構成を用いた10分分析で観察されたリテンションタイムは、該当するアプリケーションノートに掲載された10m×10mカラム構成を用いたヘリウムでの10分分析で観察されたリテンションタイムと正確に一致しました。²³ メソッド変換ツールを使用して、メソッドが従来の20分分析から正確にスケールアップされ、速度ゲイン2を実現しています。新しいリテンションタイム(RT)を、次の経験的な式により計算しました。 $RT_{new} = RT_{old}/2 + 0.09$ 分のこの式は、このアプリケーションノートで説明されている10m×10mメソッドのみに適用できます。

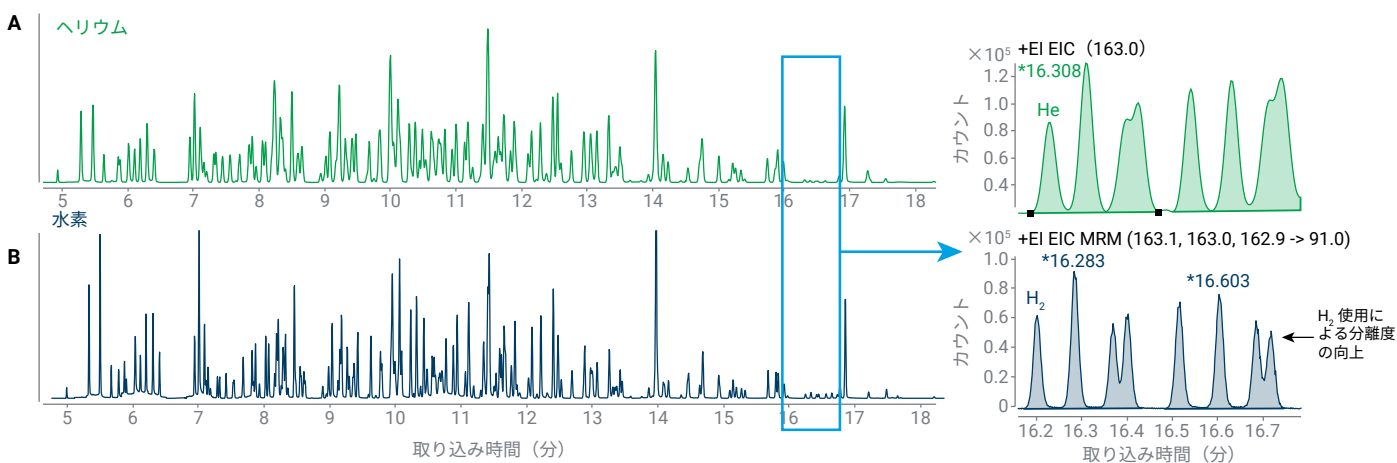


図3. A) 従来の20分メソッドでヘリウムキャリアガスを用いて取り込んだ203種類の農薬の混合物、B) 20m×20mミニボア構成を使用して20分メソッドで水素キャリアガスを用いて取り込んだ203種類の農薬の混合物のMRMクロマトグラム

図 4 に、203 の化合物のうち 103 の化合物で構成されるサブセットパネルで収集された MRM クロマトグラムを示します。シフルトリン類およびシペルメトリン類の分離能は、ヘリウムおよび従来の 20 分分析で観察される分離能に匹敵していました (図 3A)。水素キャリアガスによるクロマトグラフィー分離能の向上により、ピーク幅がより狭くなりました。このため、高速水素メソッドではデータレートを上げることが必要となり、この結果、ドウェルタイムが短くなりました。ただし、高速 10 分分析が推奨されるのは、ターゲット一式が 200 個未満の化合物の場合のみです。

別の文献¹¹ で紹介された農業分析のベストプラクティスにより、アプリケーションノート 5991-4967EN²³ でヘリウムでの 10 分分析を使用したホウレンソウの QuEChERS 抽出液の 700 回連続注入が実証されているように、分析の高度な耐久性が引き出されました。結果として、100 回注入ごとのライナおよびセプタムの交換を除くと、追加のシステムメンテナンスは不要でした。今回の調査では、分析の耐久性と堅牢性を確保するために、同じベストプラクティスを実施しました。

今回の残りの調査では、20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) カラム構成で水素キャリアガスの 20 分分析を使用しました。

水素に対して最適化された注入

注入ステップは多くの場合、残留農薬の GC/MS 分析、特に微量濃度において、最もクリティカルで脆弱なステージです。通常、プログラマブル温度注入付きマルチモード注入口 (MMI) を使用して熱分解を大幅に低減します。これにより、高速な温度および流量プログラミングによって分析対象成分をカラムに効果的に移行できます。^{16, 24} MMI とともに溶媒ベントモードを使用すると、ほとんどの注入溶媒が低温でスプリットベントを通過して除去され、より大きな注入量の導入が可能となります。2 μL の ACN の注入時、溶媒ベントモードは早期に溶出する分析対象成分のピーク形状を向上させました。

表 1 に、最適化された注入条件をまとめています。注入を低温の 60 °C から開始して 280 °C まで昇温することにより、GC カラムへの導入時に化学的完全性を維持しながら、すべてのターゲット化合物を気化させることができました。100 mL/min の高速ベント流量は溶媒除去を実現してピーク形状を向上させます。ACN の注入流が多い場合にはピーク形状が歪むこともあります。また、ポストランでは、注入口をさらに 310 °C に加熱し、バックフラッシュによって注入口に残っている可能性のあるマトリックス残留物をすべてバイクアウトします。これにより、システムのメンテナンスフリーオペレーションが増加します。

AP の使用は、各注入時に GC システムに不活性を提供しました。この結果、耐久性が向上、つまり分析対象成分のピークの強度や形状およびリテンションタイムで長期間の再現性が得られました。さらに、AP の使用は、マトリックス由来のレスポンス増強効果とマトリックス由来のレスポンス減弱効果の両方の均衡化に役立ちました。¹⁶

注入量 2 μL での溶媒ベント注入、Ultra Inert 2 mm ディンプルライナ (アジレント部品番号 5190-2297)、および AP の使用の組み合わせにより、課題の多い農業に対してさえ高い感度を得ることができました。例えば、トルクロホスメチルでは、溶媒中のコールドスプリットレスモードでの 1 μL 注入と、QuEChERS 抽出と AP を使用した溶媒ベントモードでの 2 μL 注入を比較すると、レスポンスは 22 倍に向上しました。2 mm ディンプルライナを使用して QuEChERS 抽出と AP を使用した溶媒ベントモードでの最適化された 2 μL 注入と、1 μL 注入量のコールドスプリットレス注入を比較した場合は、203 種類の化合物での平均レスポンスは 10.9 倍に向上しました。

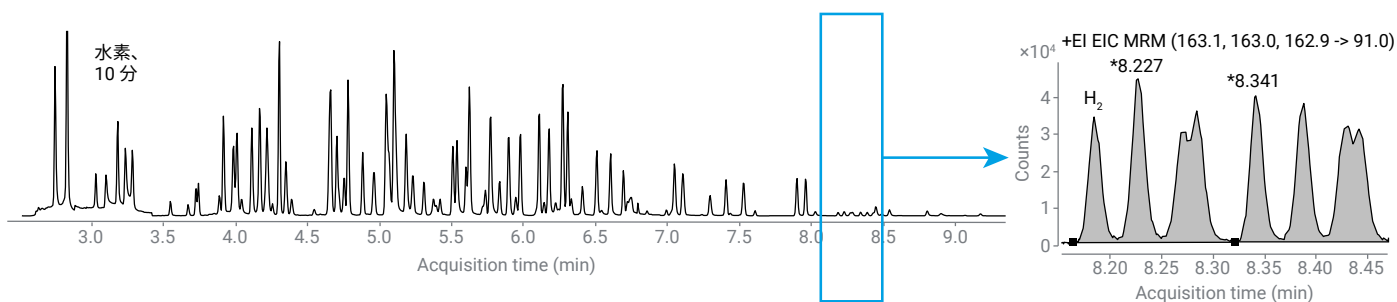


図 4. 10 m × 10 m ミニボア構成を使用して 10 分メソッドで水素を用いて取り込んだ 103 種類の農業混合物の MRM クロマトグラム

水素と使用する EI イオン源の考慮点：イオン源内の反応を除去して感度とスペクトル忠実度を維持

水素キャリアガスはクロマトグラフィーによる分離に利点をもたらすことが見込まれます。しかし、質量分析計が使用される場合、水素は検出において課題を提示することがあります。水素は不活性ではないため、EI イオン源内で水素還元の影響を受けやすい化合物と反応する可能性があります。イオン源由来の反応を除去しない EI イオン源が使用された場合、次の状況を招く化学変化が起こります。

- ヘリウムと比較しての、水素によるスペクトルの変化
 - 化合物の同定に既存のスペクトルライブラリが使用不可
 - SIM イオンおよび MRM トランジションを含む以前に開発された取り込みメソッドでの水素との使用は一貫して不可
- 好ましくない反応および制御できない反応
 - イオン源内で反応が生じた場合の定量の精度と正確さの損失の可能性
 - 検量線の直線性が受ける影響
- 水素による潜在的な反応性があるかについて各化合物の確認が必要

MRM データ取り込みモードで GC/TQ を使用する場合、イオン源内の好ましくない反応を最小に抑えるかまたは除去することが重要です。なぜなら、水素によってスペクトル内で消えるイオンおよびアバundanceが増加するイオンは MRM トランジションでプリカーサイオンとして使用すべきでないためです。イオンの減少は、実質的な感度の犠牲を招きます。新たに形成されたイオンは、イオン源内で生じる制御できない化学反応の産物で、その割合は濃度に依存します。このため、このようなイオンは定量で使用すべきではありません。つまり、ヘリウムで開発され、データベースで利用可能な MRM を、水素と反応する化合物に対して使用することはできません。イオン源内で反応する化合物に対して適切なプリカーサを見つけることは、イオン源内の反応を予測したり制御したりできないため、きわめて困難です。

このような理由から、水素を使用する場合に好ましくないイオン源内の反応を最小に抑え回避するには、HydroInert および HES などのイオン源反応が低減または除去された EI イオン源を使用することが重要です。

水素キャリアガスによって、標準 EI イオン源の感度が 2 ~ 5 倍低下することは一般的に知られており予想されることです。²⁵ 感度の低下は、信号の低減とノイズの増加が組み合わされたもので、EI イオン源内で水素と反応することのない化合物に対してさえ予想されます。

例えば、水素キャリアガスで質量スペクトルが変化しないことが明示するように、クロルピリホスメチルが標準 EI イオン源内で水素と明白な反応を起こすことはありません。図 5A および 5B は、3 mm エクストラクタレンズを取り付けた標準的な Inert Plus Extractor EI イオン源を使用し、クロルピリホスメチルをヘリウムおよび水素を用いて取り込んだ質量スペクトルを示しています。両方のケースで、スペクトルはミラープロットで示されるライブラリスペクトルと大部分が類似し、適切なライブラリ一致スコアをもたらしました。図 5C は、ヘリウム（上段）および水素で取り込んだクロルピリホスメチルの定量と定性の MRM トランジションを示しています。7000E GC/TQ では、従来の EI イオン源と HydroInert EI イオン源のどちらを使用した場合も、ホウレンソウ抽出液中の 5 ppb という高い信頼性でクロルピリホスメチルを検出できます。S/N 比の点から観察された感度は、ヘリウムを使用した場合に観察された感度と比べて、わずかに低下しているものの同等です。7010C GC/TQ での検出限界は、7000E での検出限界よりも低く、ヘリウムおよび水素のどちらを用いた場合でも 0.5 ppb でクロルピリホスメチルを検出できました。すべての試験対象の MS EI イオン源で水素を使用した場合、検出下限近くでは S/N 比の低下が観察されましたが、より高い濃度では明白ではありませんでした。HES では、クロルピリホスメチルに関して感度のわずかな低下が 0.5 ppb で示されました（図 5C）。他の化合物についても同様の性能が示され、水素でのスペクトルはヘリウムでのスペクトルと似ていました。

要約すると、標準 EI イオン源内で水素と反応しなかった化合物は水素を用いて検出することができました。検出限界近くの低いレベルで、水素を使用した場合の S/N 比の低下は、ヘリウムを使用した場合の 2 ~ 5 倍でした。7010 GC/TQ に HES を装備すると 7000E GC/TQ よりも感度が高くなりました。

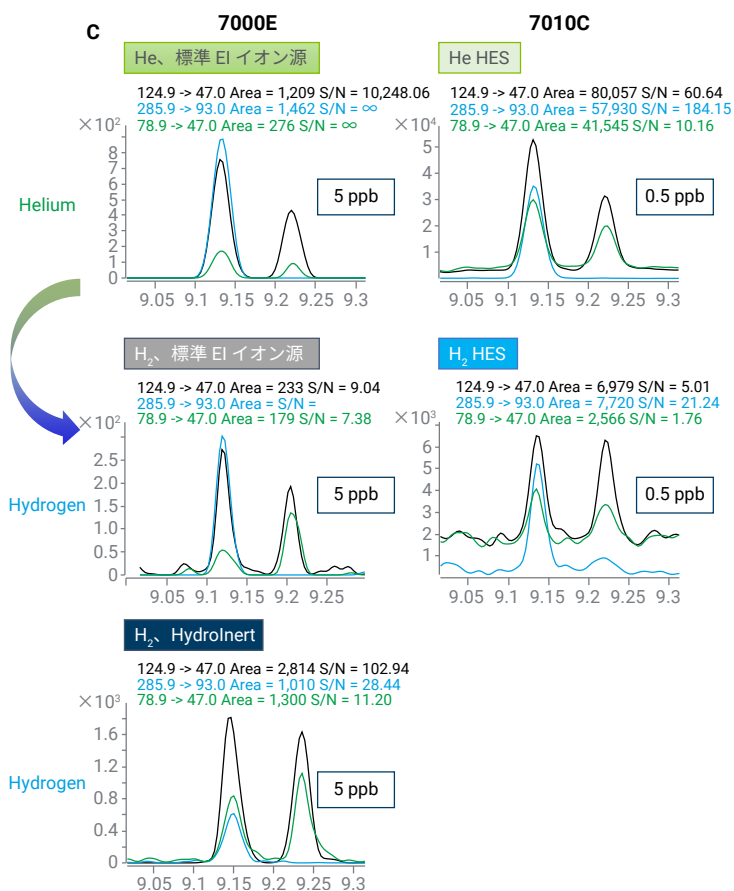
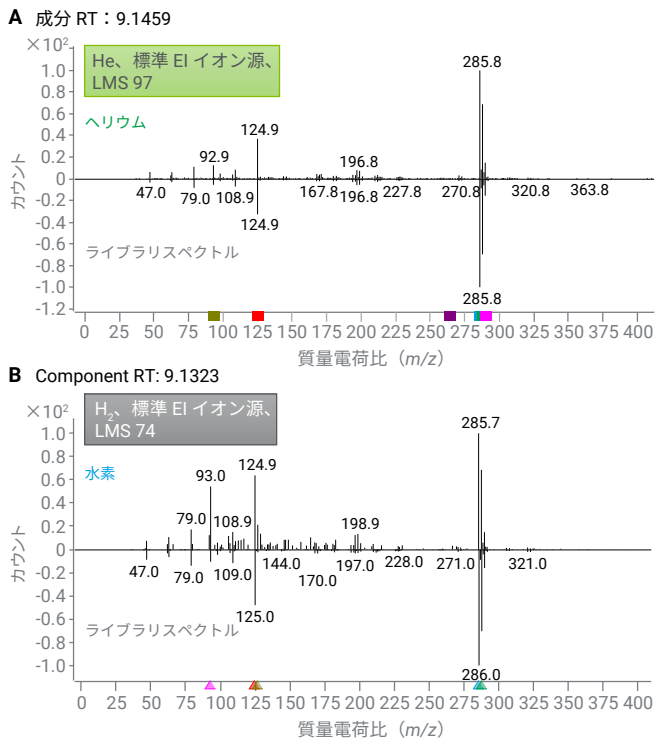
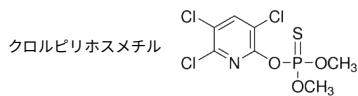
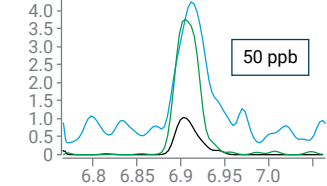
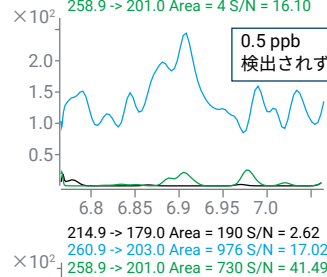
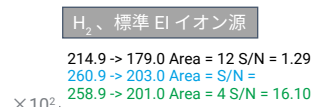
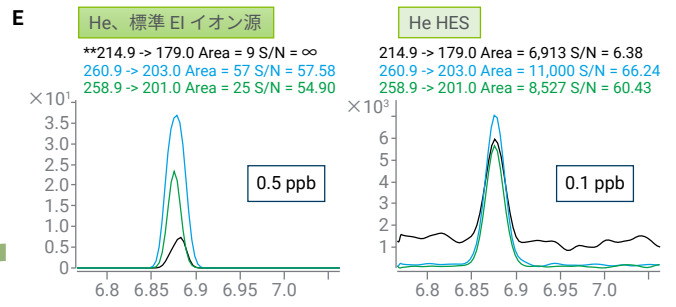
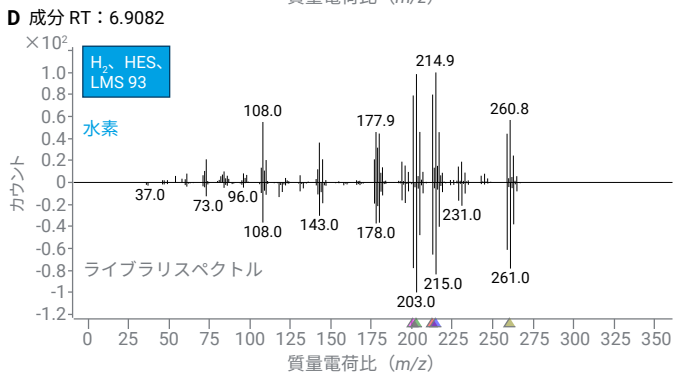
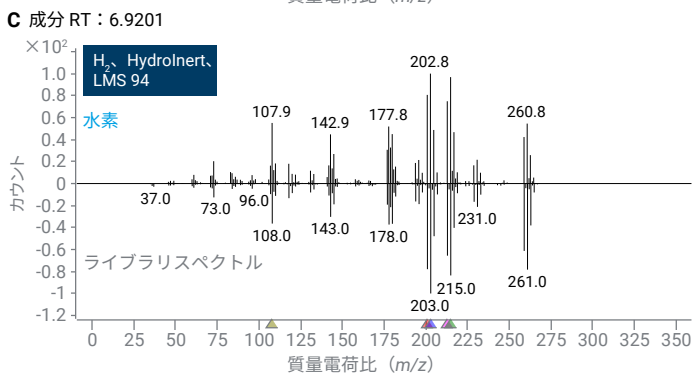
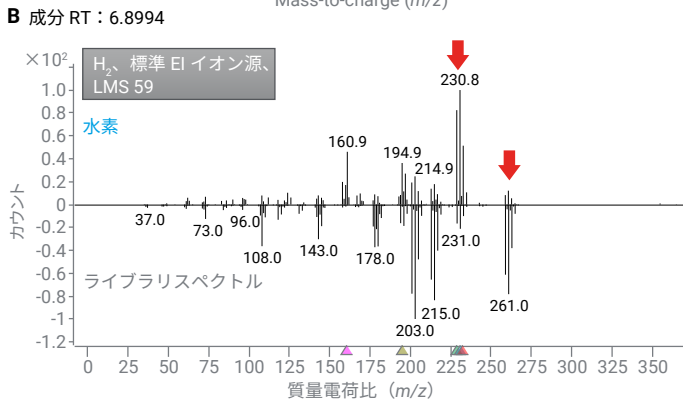
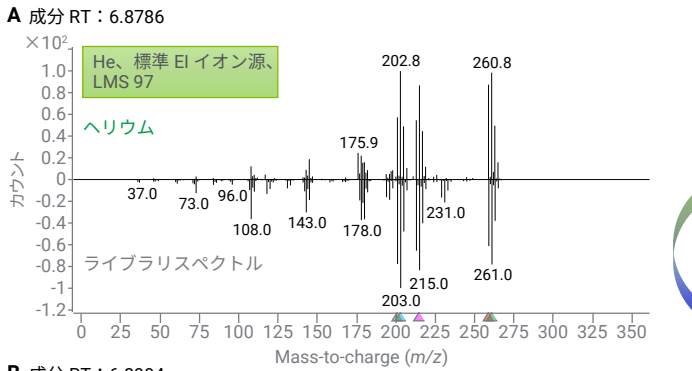
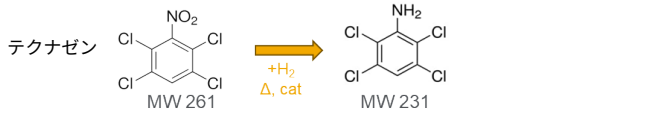


図 5. 標準 EI イオン源、HydroInert、および HES を使用し、ヘリウムおよび水素で取り込んだ、クロルピリホスメチルの質量スペクトルと MRM クロマトグラム

クロルピリホスメチルとは異なり、水素キャリアガスと反応し影響を受けやすい化合物の定量は、従来の EI イオン源を用いると損なわれます。例えば、テクナゼンは、261 m/z、231 m/z、215 m/z、203 m/z、161 m/z でのイオン比の変化 (図 6B を図 6A と比較) および 59 という低いライブラリー一致スコアで明示されるように、従来の EI イオン源内で水素化されます。ニトロ化合物は、熱、水素、および金属表面が存在する場合に水素化されやすいことが知られており、これらのすべての要素が標準 EI イオン源内には存在しています。大量の 231 m/z と少量の 261 m/z が存在し、従来の EI イオン源内でテクナゼンからテトラクロロアニリンへの変換があったことを示しています。テトラクロロアニリンからは十分に離れたテクナゼンのリテンションタイムで質量スペクトルが観察されていることから、この変換がイオン源内で起こったことが確認されます。イオン源内での変換についての詳細は、HydroInert イオン源の技術概要に記載されています。²⁶ ヘリウムと比較して水素をキャリアガスとして標準 EI イオン源と使用した場合は、261 m/z、259 m/z、215 m/z は結果として

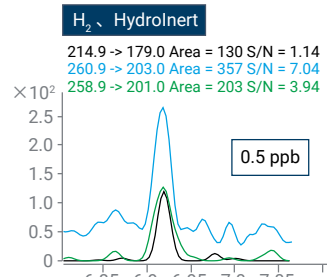
100 倍感度が減少します。図 6E は、標準 EI イオン源を使用した場合に水素でテクナゼンを検出できる最低濃度が 50 ppb であったことを示しています。標準 EI イオン源を使用した場合は、大幅な感度の低下により、デフォルト MRL の 10 ppb でテクナゼンを分析することは不可能です。

標準 EI イオン源と違い、HydroInert および HES イオン源ではイオン源での反応が低減するかまたは除去されるため、水素による好ましくないイオン源内の反応を最小に抑えまたは防ぐことができます。このことは、HydroInert (図 6C) および HES (図 6D) イオン源を使用して水素で観察されたスペクトルと、ヘリウムで取り込まれたライブラリスpekトルが優れた一致を示し、それぞれ 94 および 93 の高いライブラリー一致スコアをもたらしたことによって裏付けされます。元の質量スペクトルを保持する性能により、ヘリウムの場合と同じ MRM トランジションを使用できます。水素での感度は、HydroInert を使用した場合はハウレンソウ QuEChERS 抽出液中で 0.5 ppb のテクナゼンを検出するのに十分でした。HES では 0.1 ppb を検出できました (図 6E)。



標準 EI イオン源と H₂ を用いた場合は 50 ppb が最も低い検出可能レベル

HydroInert を用いると H₂ で 0.5 ppb を検出可能



HES を用いると H₂ で 0.1 ppb を検出可能

図 6. 標準 EI イオン源、HydroInert、および HES を使用し、ヘリウムおよび水素で取り込んだ、テクナゼンの質量スペクトルと MRM クロマトグラム

今回の調査では、さまざまな EI イオン源の構成を評価しました。標準 Inert Plus Extractor EI イオン源で、オプションの直径がより大きいエクストラクタレンズ (6 および 9 mm) を使用する場合は、HydroInert イオン源で明白に示された利点を提供しないことが分かりました。HydroInert 用のレンズのポートフォリオの中で、デフォルトの 9 mm レンズは、3 および 6 mm HydroInert レンズと比べるとスペクトル忠実度および感度の点で、水素キャリアガスで最高の性能を提供することが示されました。HES では、イオン源の調整は不要です。

水素キャリアガスの使用時のイオン源内の反応の防止を主因として、HydroInert と HES の両方が GC/TQ による適切な農薬分析の能力を示しました。HydroInert イオン源は、標準 EI イオン源よりもより不活性な材料から製造されており、水素キャリアガスで機能するように特別に開発されました。HydroInert は 7000E GC/TQ で使用でき、7000C、D、および E GC/TQ の交換用イオン源としても購入できます。技術概要『HydroInert イオン源を組み合わせた Agilent イナートプラス GC/MS システムの概要』²⁶ で説明しているように HydroInert はヘリウムキャリアガスで使用すべきではありません。HES イオン源は、イオン源内の反応を HydroInert と同様に最小に抑えることができることが分かりました。しかし、Inert Plus エクストラクタイオン源のデザインとは異なり、標準 HES は GC/TQ で水素を用いて使用でき、不活性の利点を提供し、スペクトル忠実度を維持し、水素キャリアガスで最高の感度を実現できます。

従来の EI イオン源が使用される場合にテクナゼンのような水素と化学反応を起こす化合物は、低いライブラリー一致スコアで示されるスペクトル忠実度の損失によって容易に特定できます。表 2 に、水素と標準イオン源によってスペクトルが目立って変形した 15 種類の化合物のリストを表示しています。これらの化合物は、水素化、脱ハロゲン化水素、脱ハロゲン化、二重結合の還元、およびその他の好ましくないイオン源内反応を起こす多様な官能基を特徴としています。これらの化合物のライブラリー一致スコアは、キャリアガスとして水素を使用した場合に、ヘリウムに比べて標準イオン源で大幅に低くなります。これは表 2 に、黄色の影で表しています。これらの化合物のスペクトルは、HydroInert および HES イオン源の使用時には回復しました。回復したスペクトルでは、まず、ヘリウムで

開発された MRM トランジションを使用でき、次に感度の低下が検出限界に近いレベルで 2 ~ 5 倍を超えて低下しないように感度が維持されました。注目すべきは、水素と反応しない化合物と同様に、水素還元を起こす化合物に対する感度の低下は検出限界に近い低い濃度で最も明白であったことです。付録の図 1 に、ヘリウムおよび水素を用いて検出限界で取り込まれた、イオン源内反応の影響を受けやすい化合物の MRM クロマトグラムの比較を示します。付録の図 1 に表示された評価対象のイオン源は、3 mm レンズを取り付けた標準 Inert Plus Extractor EI イオン源、HydroInert、および HES で水素を使用したもの、標準 EI および HES でヘリウムを使用したものです。付録の図 1 では、包括的に比較して次のことを明らかにしています。

- 水素との反応の影響を受けやすい化合物に、標準 EI イオン源と水素を用いた場合の大幅な感度の損失
- HydroInert および HES での水素の使用を標準 EI イオン源と比べた時の感度の回復
- 標準 EI イオン源とヘリウムから HydroInert イオン源と水素へ、および HES イオン源とヘリウムから HES イオン源と水素へ移行した場合の感度の比較
- 水素と使用したときの HydroInert と HES の感度の比較

HydroInert および HES で得られた水素で質量スペクトルを維持することの利点は、水素との反応の影響を最も受けやすい化合物の大部分に対して 1 ppb 未満の MDL レベルをもたらしました。表 2 に、HydroInert を装備した 7000E GC/TQ および HES を装備した 7010C で得られた、これらの化合物の MDL を示します。MDL 測定には、プロチオホスとプロフェノホス以外のすべての化合物について 1 ppb (w/v) のマトリックス適合標準を使用しました。プロチオホスとプロフェノホスには 5 ppb (w/v) のマトリックス適合標準を使用しました。HES の使用により、HydroInert よりも低い MDL を得ることができました。HES で得られたより高い感度は、付録の図 1 にも示されています。水素との反応の影響を最も受けやすい化合物でさえ、HES を用いてハウレンソウ抽出液中で 0.1 ppb という低い濃度を検出できました。

表 2. GC/TQ をスキャンデータ取り込みモードでオペレーションしてキャリアガスとしてヘリウムと水素を用いて得られた、水素との反応の影響を最も受けやすい農薬に対するライブラリー一致スコア (LMS)。HydroInert および HES を dMRM モードで使用して水素を用いて得られたメソッド検出限界 (MDL)。

化合物	リテンション タイム (分)	スキャン MS1 でのライブラリー一致スコア					メソッド検出下限 (ppb)	
		ヘリウムキャリアガス		水素キャリアガス			水素キャリアガス	
		Agilent 7000E、標準 EI イオン源	Agilent 7010C、 HES	Agilent 7000E、 標準 EI イオン源	Agilent 7000E、 HydroInert	Agilent 7010C、 HES	Agilent 7000E、 HydroInert	Agilent 7010C、 HES
テクナゼン	6.915	82	84	59	94	93	0.49	0.24
α-BHC (ベンゼンヘキサクロリド)	7.623	98	98	81	93	96	0.69	0.20
ジクロラン	7.783	89	93	67	90	89	1.00	0.31
β-BHC	8.019	97	97	77	92	96	0.68	0.24
γ-BHC (リンデン、γ HCH)	8.133	80	82	73	69*	91	0.95	0.19
ペンタクロロニトロベンゼン	8.212	91	93	67	91	95	0.31	0.38
δ-BHC	8.502	90	94	74	87	94	0.74	0.31
ヘブタクロル	9.328	91	88	74	87	93	0.74	0.29
マラチオン	9.742	90	90	56	84	76	0.65	0.44
プロモホスエチル	11.037	93	90	62	87	92	0.63	0.26
プロチオホス	11.510	95	94	65	92	91	2.52	1.02
プロフェノホス	11.561	91	87	66	90	85	3.48	2.27
スルプロホス	12.666	98	88	61	87	91	0.87	0.39
テブコナゾール	13.292	93	92	66	89	76	0.58	0.30
ピペロニルブトキシド	13.402	92	94	68	92	79	0.84	0.59

* リンデンとテルブホスが完全に共溶出 (< 1 スキャン間隔) した結果、LMS が低くなりました。

キャリブレーション性能

HydroInert イオン源と HES イオン源の両方で、SANTE 11312/2021 に概説されている分析メソッドの評価および性能基準に従って、開発されたメソッドのキャリブレーション性能を評価しました。¹² 該当領域の検量線を使用してキャリブレーション標準の実際の濃度と逆算された濃度との偏差が ± 20 % を超えないように、マルチレベルキャリブレーションを使用しました。

別の文献には^{27, 28} 相関係数 R^2 そのものがキャリブレーション精度の一貫性のない尺度である可能性が示されています。代わりに、残差は各キャリブレーション点で、式 2 に示すように定義されたパーセント相対標準誤差 (%RSE) を使用して特性を明らかにすることができます。

$$\%RSE = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left[\frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2}{n - p}}$$

式 2.

ここで、 x_i は各キャリブレーション標準の実際の濃度、

x'_i は各キャリブレーション標準の測定した濃度、

$\frac{x'_i - x_i}{x_i}$ は各キャリブレーション点に対して計算された濃度の相対誤差、
 n は検量線で使されたキャリブレーション点の数

$(n - p)$ は自由度、

p は検量線のタイプによって決められます。一次方程式の場合は $p = 2$ 、二次方程式の場合は $p = 3$ です。

評価した 203 種類の化合物に対して、HydroInert および HES を用いて評価した化合物のそれぞれ 94 % と 96 % に対応する 190 種類および 194 種類の化合物で、キャリブレーション RSE 値は ≤ 20 でした。キャリブレーション標準の逆算された濃度の精度と RSE 値によって、直線近似または二次曲線近似の選択が導かれます。例えば、テクナゼンは、標準 EI イオン源ではイオン源内反応によって深刻な影響を受ける可能性のある化合物ですが、HydroInert を装備した 7000E GC/TQ を使用し、ハウレンソウ QuEChERS 抽出液中で 0.5 ~ 5,000 ppb の広い全キャリブレーション範囲において直線近似を用い、RSE 値 12.8 の高い精度で定量されました (図 7A)。HES を装備した 7010C GC/TQ を使用すると、より低い濃度でより高い感度をもち、0.1 ~ 1,000 ppb の範囲では二次曲線近似を用いて RSE 値 14.4 (図 7B) で、あるいは 0.1 ~ 250 ppb の範囲では直線近似を用いて RSE 値 16.6 での定量を実現しました。MRL は、農薬によって、また食品によって、濃度が大きく異なる可能性があるため、今回の調査で報告したキャリブレーション範囲 (付録の表 1 および 2) は最大濃度範囲をカバーできるように選択しました。より広いキャリブレーション範囲を含むことで、ターゲット化合物の MRL が数倍変わる場合でもサンプルを再注入する必要を最小に抑えることができます。キャリブレーションの直線性を優先する場合は、前述のテクナゼンのように、より狭い濃度範囲を検討します。

HydroInert および HES と水素キャリアガスを使用した定量では、評価した農薬の 5 % 未満 (それぞれ 11 種類および 9 種類の化合物) で問題が生じました。これらの化合物は、付録の表 1 および表 2 で該当せず (N/A) と示されています。これらの化合物の中には、クロロタロニル、ジクロフルアニド、トリフルアニド、アレトリン、キャプタン、ホルベット、カプタホール、フェナミホス、イプロジオン、トリフルミゾール、アセキノシル、およびフルバリネートタウ I が含まれています。信号が不十分またはマトリックス干渉のいずれかが原因で定量できませんでした。水素キャリアガスを使用してハウレンソウマトリックス中のこれらの化合物を定量するには、共溶出するマトリックス干渉などを除去することを目的としたサンプル前処理などの、その他のメソッド最適化が必要となることがあります。別のアプリケーションノートでは、GC/MS/MS とヘリウムキャリアガス¹¹ または LC/MS/MS²⁹ のいずれかを使用してこれらの農薬を定量するために適した条件を紹介しています。

7000E および 7010C GC/TQ で評価した化合物のキャリブレーション性能を、図 8 にまとめています。キャリブレーション範囲、キャリブレーション式のタイプ、相関係数、RSE 値を含む詳細は、付録の表 1 および表 2 で提供しています。92 % 以上の化合物を、デフォルト MRL に相当する 10 ppb 以下で定量できました。このことから、開発されたメソッドは、色素のあるハウレンソウマトリックス中の MRL レベルで評価される農薬の分析に適しています。

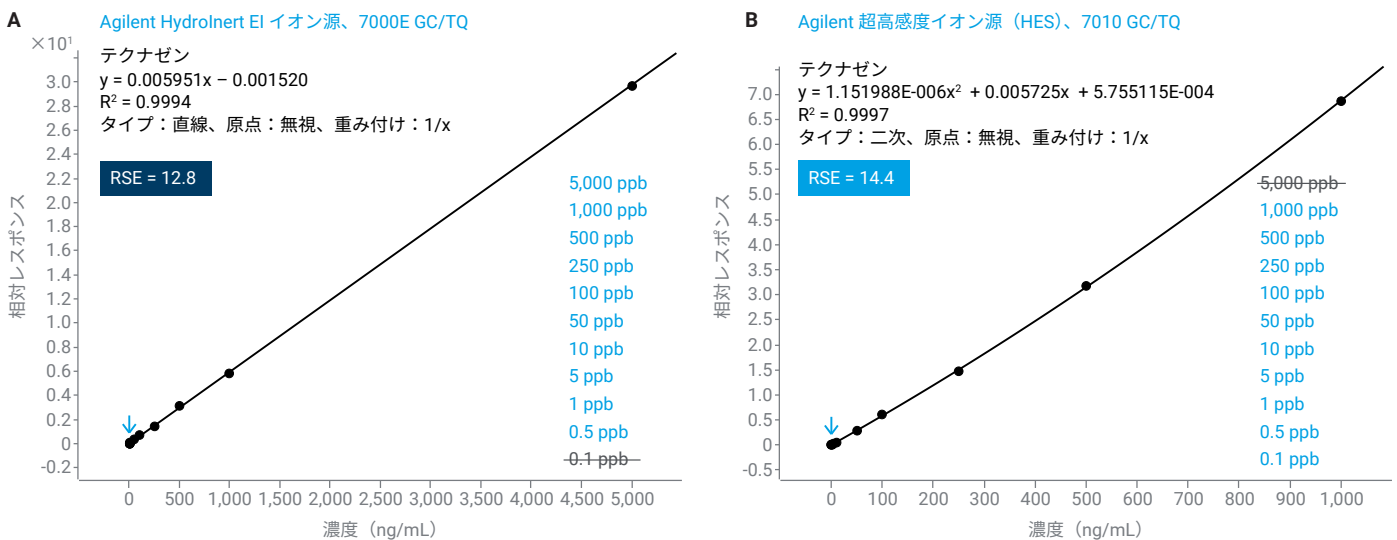


図 7. Agilent 7000E および Agilent 7010C GC/TQ と水素キャリアガスを用いた、ハウレンソウ中のテクナゼンのマトリックス適合検量線

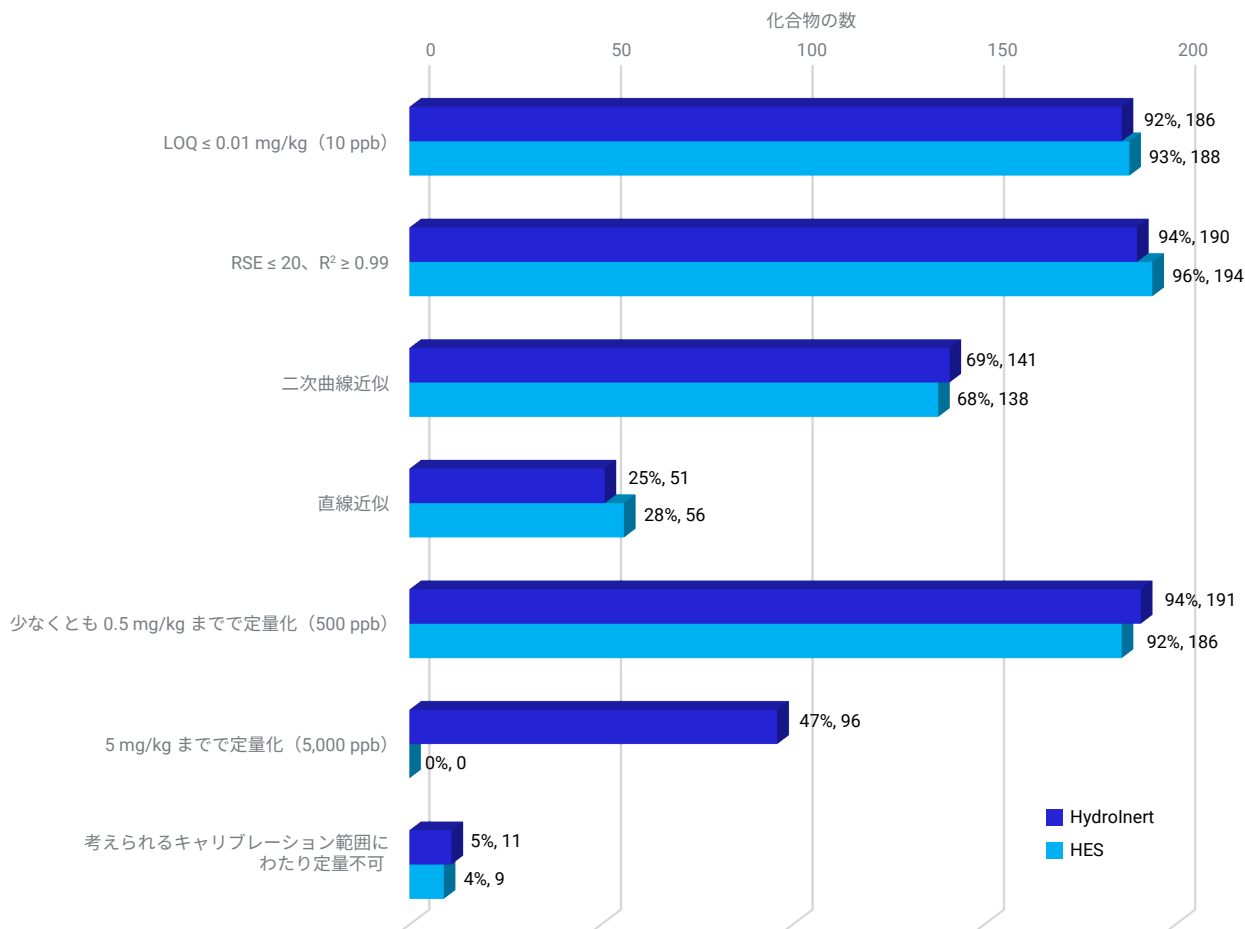


図 8. Agilent 8890/7000E および 8890/7010C GC/TQ と水素キャリアガスを用いた、ホウレンソウ中の GC で検査できる 203 種類の農業のキャリブレーション性能のサマリ

マトリクス由来の干渉とイオン源内負荷の影響

フルスキャンデータ取り込みモードでサンプルを評価することにより、イオン源内のマトリクス負荷を容易に評価できます。このプラクティスは、該当するアプリケーションノートに紹介されている農業分析で最大限の性能を引き出すための 5 つの秘策の中にあります。¹¹ ヘリウムまたは水素のどちらを使用する場合も、すべての MS イオン源に、どの時点であっても、最適な性能を維持するための物質の量の限度があります。イオン源のマトリクス負荷が過剰になると、分析の定量精度が著しく損なわれる可能性があります。このような状況を防ぐため、フルスキャンモードでマトリクスを分析し、トータルイオンクロマトグラム (TIC) を評価し、最適な GC/TQ 性能を保つことが不可欠です。ゲインを 1 に設定してフルスキャンデータ

取り込みモードでデータを取り込む場合、ターゲットが溶出する領域に対して、ベースピーククロマトグラム (BPC) の最大量を確実に 7×10^7 カウント以下にすることを推奨します。図 9 に、ホウレンソウおよびカイエンペッパーの QuEChERS 抽出物の比較を示します。カイエンペッパーのサンプルの特徴は、ホウレンソウと比べてマトリクスバックグラウンドが高く、特に 11 ~ 14 分の間に溶出することです。

図 9B は、ホウレンソウ抽出物とカイエンペッパー抽出物中の 0.5 ppb のテクナゼンとフルトラニルの 2 種類の農業を、7010C GC/TQ を用いて定量する例を示しています。テクナゼンは、水素と反応する傾向がありますが、抽出物中 0.5 ppb で安定した測定可能なレスポンスを示しました。6.91 分に溶出し、いくつかのマトリクス成分と共溶出しました。フルトラニルは

11.42 分に、つまりマトリックス由来の多くのバックグラウンドがカイエンペッパー抽出物中に観察されたときのクロマトグラムの部分で溶出しました。結果的に、選択的な MRM データ取り込みモードでさえも、カイエンペッパー抽出物中の 0.5 ppb のフルトラニルの場合、3 つのイオンのうち 2 つに検出可能な干渉がありました。マトリックスバックグラウンドを低く

するために使用できるいくつかの実践として、適切なサンプルクリーンアップ、サンプル希釈、より少ない注入量があります。多くの場合、後者の 2 つのアプローチを用いると、特に HES 搭載の 7010C GC/TQ システムでは、定量下限 (LOQ) が改善されます。

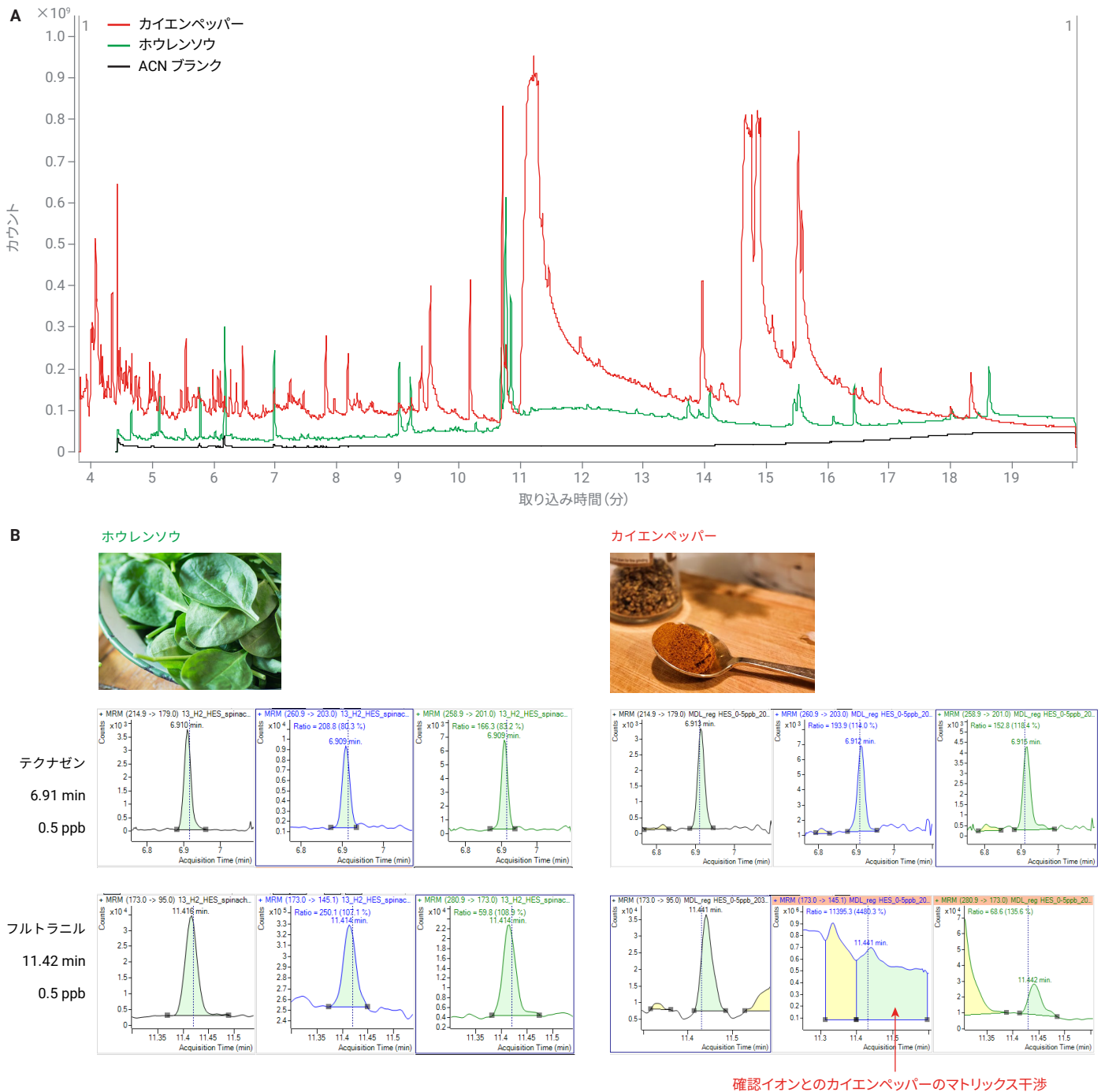


図 9. ホウレンソウおよびカイエンペッパーの QuEChERS 抽出物およびアセトニトリル blanks のスクリーンショットの総イオンクロマトグラム (A)。Agilent 7010C GC/TQ と水素キャリアガスで取り込んだホウレンソウおよびカイエンペッパー抽出物中の 0.5 ppb のテクナゼンとフルトラニルの MRM クロマトグラム (B)

ダイナミック MRM/スキャンモード：信頼性が向上した高感度定量測定

7000E および 7010C GC/TQ で使用可能な同時 dMRM/スキャン機能は、アプリケーションノート 5994-4966EN で解説されている従来の dMRM 分析に匹敵するメソッドの感度とダイナミックレンジを維持しながら、未知化合物の同定およびレトロスペクティブ分析を可能にします。³⁰ フルスキャンデータは、スペクトルのデコンボリューションおよび NIST などの GC/MS スペクトルライブラリを用いた成分検索により、化合物スクリーニングの実行を可能にします。この機能はレトロスペクティブ分析にとって重要で、サンプル再分析の必要がなくなります。

HydroInert と HES によって提供されるスペクトル忠実度を維持する利点により、スペクトル照合をベースとした化合物の同定およびその同定の確認が可能になりました。図 10A に、農薬混合物が 500 ppb でスパイクされたホウレンソウ抽出液を、HydroInert を装備した 7000E GC/TQ で水素キャリアガスを用いてスクリーニングした結果を示します。表 2 に示した水素による還元の影響を受けやすい化合物が、図 10A に示したサンプル中に同定されたヒットの中に含まれていました。成分の表に示すように、プロチオホス (LMS 83)、スルプロホス (LMS 80)、テブコナゾール (LMS 83)、およびテクナゼン (LMS 82) があります。テクナゼンの LMS は 82 で、観測されたリテンションタイムとスペクトルライブラリで提

示されたリテンションタイムとの差は 0.016 分でした。図 10A の右下は、MassHunter Unknowns Analysis にヒットについて表示されたスペクトル情報です。生の質量スペクトルが右下に表示されており、ミラープロットにより、デコンボリュートされた質量スペクトルがライブラリスペクトルと比較されています。観察されたスペクトル中の 261 m/z、215 m/z、および 203 m/z の間の比は、これらのイオンがリファレンスライブラリスペクトルに表示される様子と類似しており、テクナゼンが HydroInert EI イオン源を装備した 7000E GC/TQ 内で化学変換を受けていないことを確認できます。

図 10B に、7010C GC/TQ を用いて dMRM/スキャンモードで取り込んだテクナゼンのデコンボリュートした質量スペクトルを示します。7000E と HydroInert でスクリーニングしたときと同様に、テクナゼンのインタクトなスペクトルが保持され、92 の高い LMS が得られました。

同時 dMRM/スキャン機能もたらす利点は、スクリーニングと同時にターゲットを定量できることです。図 10C および 10D は、水素キャリアガスを使用した同時 dMRM/スキャンで動作する 7000E および 7010C を用いて取り込まれた、ホウレンソウ抽出液中の 10 ppb テクナゼンの MRM クロマトグラムを示しています。両方の場合で、計算された濃度で 9.20 ppb および 10.03 ppb となる高い精度の定量が達成されました。

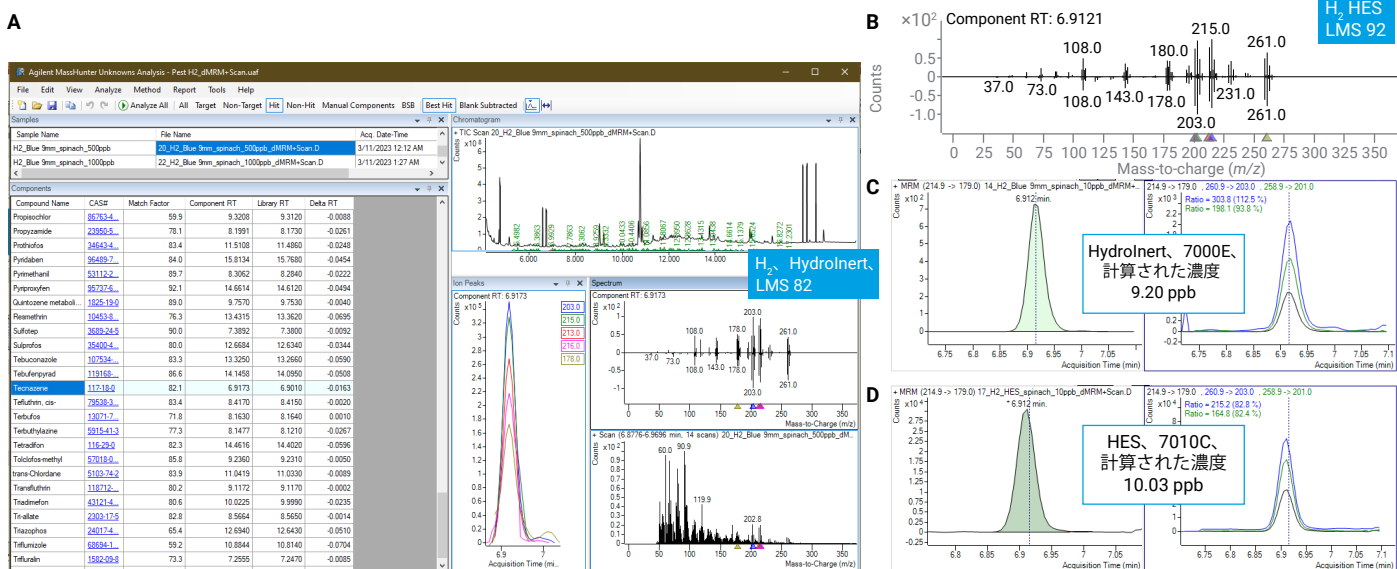


図 10. 同時 dMRM/スキャンでの分析：HydroInert イオン源 (A) および HES イオン源 (B) で分析されたホウレンソウ QuEChERS 抽出液中の 500 ppb のテクナゼン、HydroInert (C) および HES (D) での 10 ppb の MRM クロマトグラム

結論

本アプリケーションノートは、MRL を満たす感度を維持しながらも、GC/MS/MS と水素キャリアガスを組み合わせて使用する農薬分析のための重要な戦略を提示しています。最適化されたメソッドには、ミニボアの 20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) カラム構成、2 mm ディンプルライナによる溶媒ベント注入モード、アナライトプロテクタントの追加、および水素を使用できる EI イオン源、すなわち Agilent HydroInert イオン源および Agilent 超高感度イオン源 (HES) が含まれています。水素を用いて最適化されたセットアップでは、クロマトグラフィー分離能が向上し、リテンションタイムはヘリウムの場合と正確に一致しました。HydroInert および HES イオン源は、好ましくない反応を最小限に抑制、あるいは防ぐことによって、イオン源内で水素と非常に反応しやすい化合物に対しても最高の感度を提供し、スペクトル忠実度を維持することが示されました。この結果、ヘリウムと同じリテンションタイムで溶出するターゲットとコリジョンエネルギーが同じ、同一の MRM トランジションを水素キャリアガスで使用でき、ヘリウムから水素への移行を簡素化することができました。

提示したメソッドでは、Agilent 8890/7000E および 8890/7010C GC/TQ システムを使用して、それぞれ 92 % および 93 % のホウレンソウ中の 10 ppb 以下のターゲット農薬を水素を用いて定量できました。この結果を、Agilent 8890/7000E GC/TQ システムを使用して、98.5 % をヘリウムで定量した場合と比較しました。残りの化合物は、LC/MS/MS を使用して適切に分析できました。HES を使用しより高い感度で ppb 未満のレベルの検出限界を達成しました。メソッドは、7000E および 7010C GC/TQ システムの両方を用いて、広いキャリブレーション範囲にわたって高精度な定量を示しました。最後に、高精度な定量およびスペクトルの照合に基づいた信頼できる化合物同定のための、同時ダイナミック MRM/フルスキャンデータ取り込みモードが実証されました。

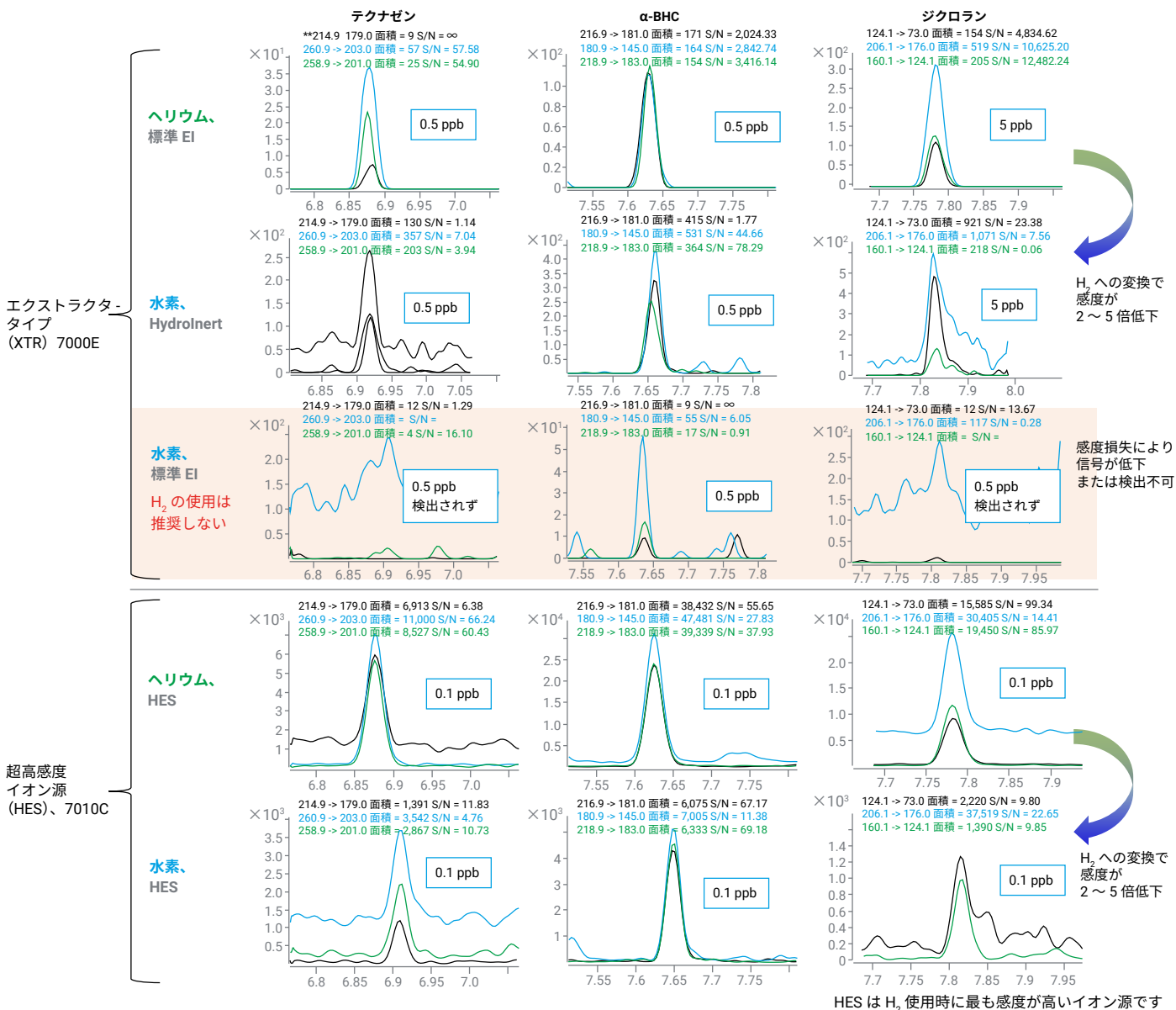
参考文献

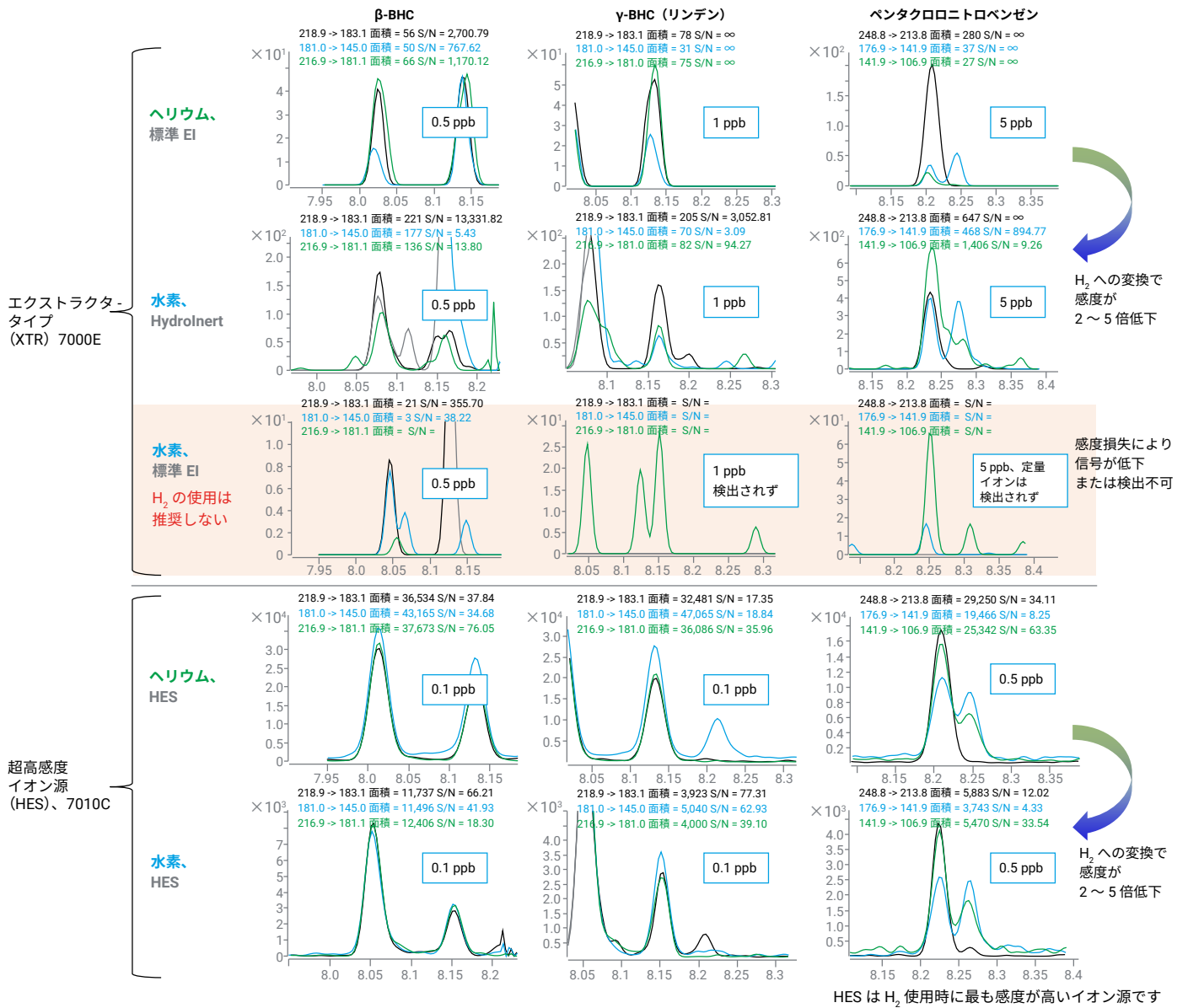
1. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, Agilent Technologies user guide, publication number 5994-2312EN, **2020**.
2. Korytár, P. et al. Practical Fast Gas Chromatography: Methods, Instrumentation and Applications. TRAC **2002**, 21(9–10), 558–572. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00811-7.
3. Henry, A. S. 水素キャリアガスと Agilent HydroInert イオン源を用いたガスクロマトグラフィー/質量分析による半揮発性有機化合物の分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-4890JAJ, **2022**.
4. Henry, A. S. 水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いたガスクロマトグラフィー/トリプル四重極質量分析計 (GC/MS/MS) による半揮発性有機化合物の分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-4891JAJ, **2022**.
5. Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. 水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いたヘッドスペース GC/MSD による飲料水中の揮発性有機化合物の分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-4963JAJ, **2022**.
6. Quimby, B. D.; Haddad, S.; Andrianova, A. A. 水素キャリアガスおよび Agilent HydroInert イオン源を用いた GC/MS による PAH の分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-5711JAJ, **2023**.
7. Haddad, S.; Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. 水素キャリアガスを用いた PAH の GC/MS/MS 分析—分析困難な土壌マトリックスでの Agilent HydroInert イオン源の利用, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-5776JAJ, **2023**.
8. Westland, J.; Zhao, L. 乳児用調製粉乳中の多環芳香族炭化水素の抽出と分析—水素をキャリアガスに使用した GC/MS と Agilent Captiva EMR-Lipid カートリッジによる分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-5560JAJ, **2022**.
9. Godina, L. 水素キャリアガスと Agilent HydroInert イオン源を用いた GC/MS による香料と香気成分の分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-6015JAJ, **2023**.
10. Miles, L. et al. 水素キャリアガスと Agilent HydroInert イオン源を用いた EPA TO-15 分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-5359JAJ, **2022**.

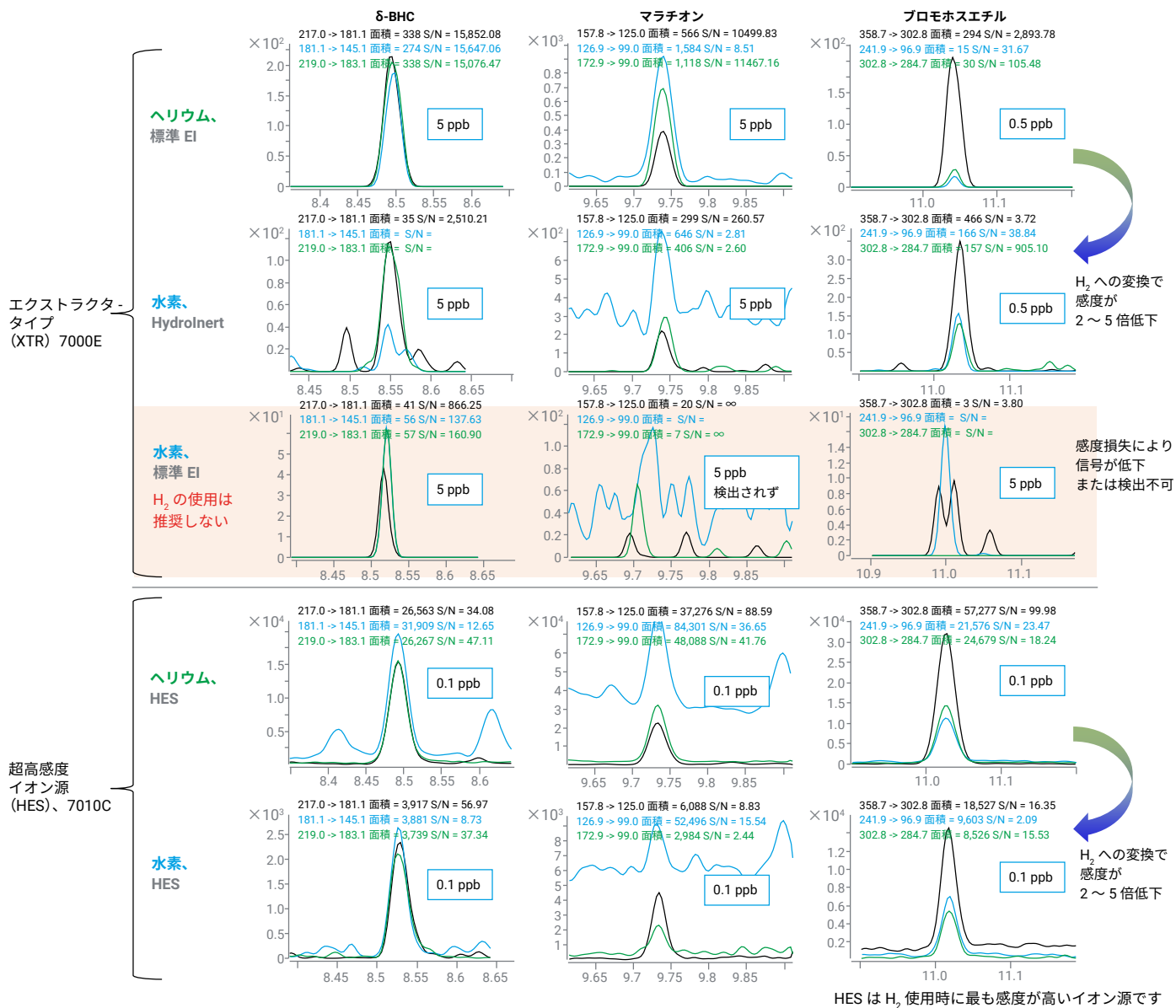
11. Andrianova, A. A.; Zhao, L. 最大限の性能を引き出すための5つの秘策 - GC/MS/MS を用いた食品中残留農薬多成分一斉分析, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-4965JAJP, **2022**.
12. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANTE 11312/2021, **2021**.
13. Blumberg, L. M. Method Translation in Gas Chromatography. US Patent US6634211B1. **2002**.
14. Blumberg, L. M.; Klee, M. S. Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC. Anal.Chem. **1998**, 70(18), 3828–3839.
15. Agilent GC Calculators and Method Translation Software. Tolls Available for download from: <https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>
16. GC/MS/MS Pesticide Residue Analysis. A Reference Guide. Agilent Technologies.
17. Maštovská, K.; Lehotay, S. J.; Anastassiades, M. Combination of Analyte Protectants to Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes. Anal. Chem. **2005**, 77, 8129–8137
18. Westland, J. Advantages of Reversed Sandwich Injection for Pesticide Residue Analysis. Agilent Technologies application note, publication number 5991-7973EN, **2017**.
19. Andrianova, A.; Westland, J. Pesticide Analysis in Tomatoes by AOAC 2007.1 QuEChERS Methodology. Agilent Technologies application note, publication number 5991-4384EN, **2021**.
20. Wells, G.; Prest, H.; Charles W. R. IV. Signal, Noise, and Detection Limits in Mass Spectrometry. Agilent Technologies application note, publication number 5990-7651EN, 2011, 2021, **2023**.
21. Official Journal of the European Communities; Commission Decision of 12 August **2002**; Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.
22. U.S. EPA - Title 40: Protection of Environment; Part 136 –Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Appendix B to Part 136 – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit – Revision 1.11.
23. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. GC/MS/MSを用いたハウレンソウ中の残留農薬多成分一斉分析 – 10 分間の高速分析 –, アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5991-4967JAJP, **2022**.
24. Zrostlikova, J.; et al. Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices. J. Chromatogr. A **2001**, 937, 73-86.
25. Eren, K. J. M.; Prest, H. F.; Amirav, A. Nitrogen and Hydrogen as Carrier and Make-up Gases for GC-MS with Cold EI. J. Mass Spectrom. **2022** May; 57(5), e4830.
26. HydroInert イオン源を組み合わせた Agilent イナートプラス GC/MS システムの概要技術概要、資料番号 5994-4889JAJP, **2022**.
27. Burrows, R. Calibration –What Changed, Why, and What’s Next? Eurofins. <https://cdn.fs.pathlms.com/0vluZeSqQuQV01qn4pZ?cache=true&dl=true> Accessed on May 19th, **2023**.
28. Hoisington, J. More Than You Ever Wanted to Know About Calibrations, Part 4 – Calibration Acceptance. Restek ChromaBLOGraphy, February 2, **2023**. <https://www.restek.com/en/chromablography/chromablography/more-than-you-ever-wanted-to-know-about-calibrations-part-4--calibration-acceptance/>
29. Kornas, P.; Chadha, M. Quantitation of 764 Pesticide Residues in Tomato by LC/MS according to SANTE 11312/2021 Guidelines. Agilent Technologies application note, 5994-5847EN, **2023**.
30. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. ダイナミック MRM/ スキャンモード：トリプル四重極 GC/MS (GC/TQ) による複雑な食品の高感度定量の信頼性向上、アジレント・テクノロジーのアプリケーションノート：5994-4966JAJP, **2022**.

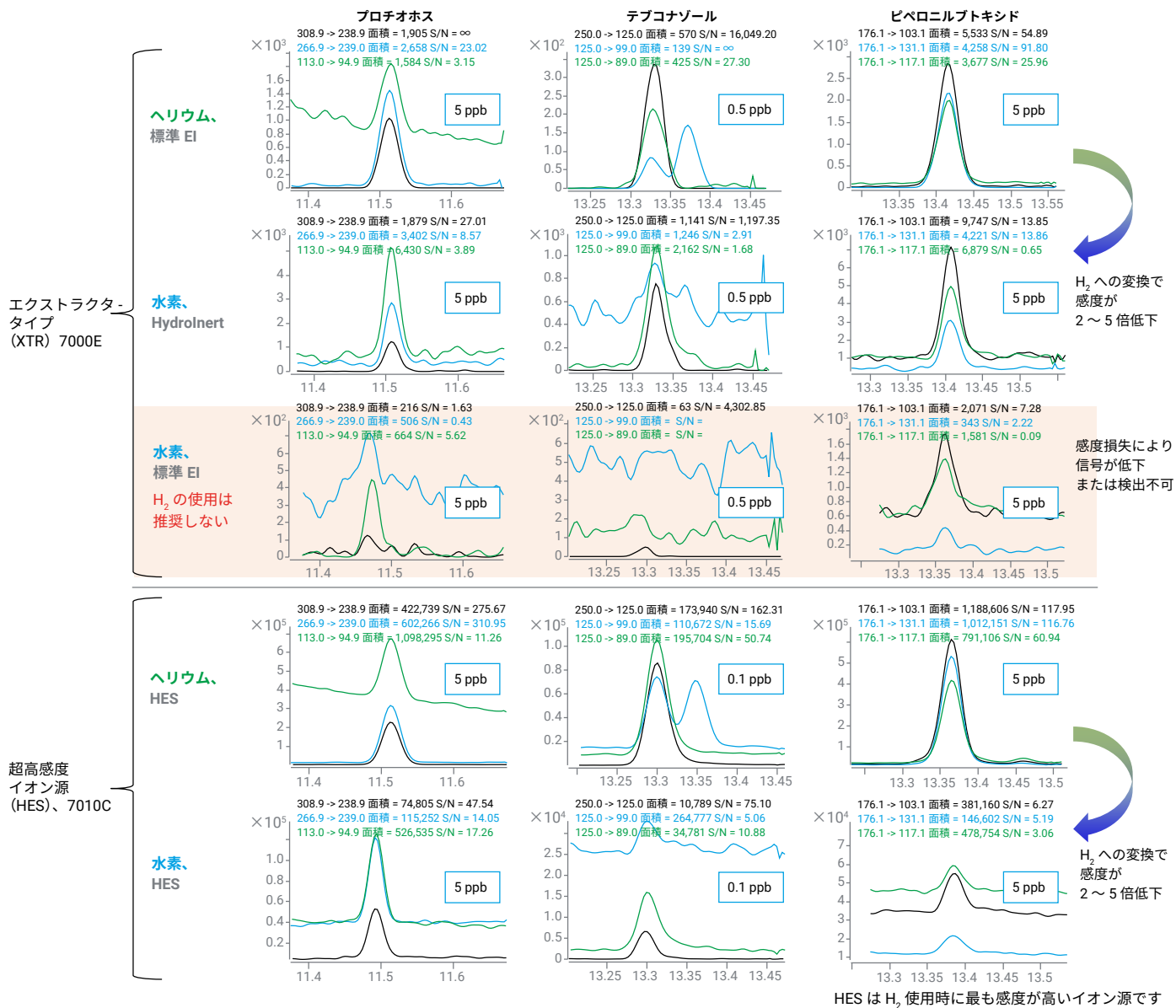
付録

付録の図 1. Agilent 7000E および Agilent 7010C GC/TQ を使用し、ヘリウムと水素キャリアガスを用いて最適化された注入条件 (2 μ L、溶媒ペント、分析対象物保護溶液) 下で取り込まれた、ホウレンソウ QuEChERS 抽出液中の水素との反応の影響を受けやすい農薬の MRM クロマトグラム。比較のために同じように前処理されたサンプルを使用しました。黒色のトレースは定量 MRM トランジションに相当します。定性 MRM トランジションは青色と緑色です。次のページに続く。









付録の表 1. HydroInert を装備した Agilent 7000E GC/TQ で水素キャリアガスを用いて得られた、ホウレンソウ中の 203 種類の農薬に対するキャリブレーション性能

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差
アリドクロール	4.992	138.0 -> 96.0	1	5000	二次曲線	0.9997	10.6
ジクロロベンゾニトリル、2,6-	5.320	171.0 -> 100.0	0.1	5000	二次曲線	0.9992	17.1
ピフェニル	5.481	154.1 -> 153.1	0.1	5000	二次曲線	0.9992	12.8
メビンホス、E-	5.671	127.0 -> 109.0	1	1000	直線	0.9971	19.7
3,4-ジクロロアニリン	5.781	160.9 -> 99.0	0.1	5000	二次曲線	0.9995	19.3
ペブレート	5.842	128.0 -> 57.1	5	5000	二次曲線	0.9985	6.2
エトリジアゾール	5.871	211.1 -> 183.0	5	5000	二次曲線	0.9994	19.2
N-(2,4-ジメチルフェニル)ホルムアミド	6.073	120.0 -> 77.0	10	1000	二次曲線	0.9978	10.9
cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド	6.076	79.0 -> 77.0	10	5000	二次曲線	0.9957	17.9
メタクリホス	6.096	124.9 -> 47.1	1	5000	直線	0.9997	13.1
クロロネブ	6.179	191.0 -> 113.0	0.1	1000	二次曲線	0.9991	7.6
2-フェニルフェノール	6.299	169.1 -> 115.1	0.1	1000	二次曲線	0.9984	18.0
ペンタクロロベンゼン	6.378	249.9 -> 215.0	0.1	5000	二次曲線	0.9988	16.8
テクナゼン	6.915	214.9 -> 179.0	0.5	5000	直線	0.9994	12.8
プロバクロール	6.925	120.0 -> 77.1	5	5000	二次曲線	0.9995	14.6
ジフェニルアミン	6.991	169.0 -> 168.2	0.1	1000	二次曲線	0.9992	6.1
シクロエート	7.067	154.1 -> 72.1	0.5	1000	二次曲線	0.9989	19.8
2,3,5,6-テトラクロロアニリン	7.096	230.9 -> 159.9	0.5	5000	二次曲線	0.9939	16.7
クロルプロファミ	7.142	127.0 -> 65.1	0.5	1000	二次曲線	0.9987	17.3
トリフルラリン	7.261	264.0 -> 160.1	0.5	5000	二次曲線	0.9990	17.1
エタルフルラリン	7.293	275.9 -> 202.1	1	1000	直線	0.9940	16.3
ペンフルラリン	7.295	292.0 -> 264.0	0.5	5000	二次曲線	0.9984	17.1
スルホテップ	7.394	237.8 -> 145.9	0.5	5000	直線	0.9996	15.3
ホレート	7.396	121.0 -> 47.0	1	5000	直線	0.9997	16.8
ジアレート I	7.499	234.1 -> 150.0	0.5	1000	二次曲線	0.9993	14.2
α-BHC (ベンゼンヘキサクロリド)	7.662	216.9 -> 181.0	1	5000	二次曲線	0.9997	12.4
ヘキサクロロベンゼン	7.789	283.8 -> 248.8	0.1	1000	二次曲線	0.9989	14.3
ジクロラン	7.836	124.1 -> 73.0	5	5000	二次曲線	0.9978	11.7
ペンタクロロアニソール	7.844	264.8 -> 236.8	0.1	5000	二次曲線	0.9985	15.8
アトラジン	7.943	214.9 -> 58.1	1	5000	二次曲線	0.9995	10.0
クロマゾン	8.010	125.0 -> 89.0	0.5	1000	二次曲線	0.9994	15.5
β-BHC	8.099	218.9 -> 183.1	0.5	1000	二次曲線	0.9995	17.4
プロフルラリン	8.123	318.1 -> 199.1	5	5000	二次曲線	0.9972	15.7
γ-BHC (リンデン、γ-HCH)	8.169	218.9 -> 183.1	1	1000	二次曲線	0.9997	13.1
テルブホス	8.172	230.9 -> 129.0	1	1000	二次曲線	0.9999	11.2
テルブチラジン	8.173	172.9 -> 138.1	1	5000	二次曲線	0.9993	12.9
プロピザミド	8.218	173.0 -> 109.0	0.1	1000	二次曲線	0.9997	16.0
ペンタクロロニトロベンゼン	8.240	248.8 -> 213.8	1	5000	二次曲線	0.9987	13.6
ホノホス	8.267	246.1 -> 137.0	1	1000	二次曲線	0.9995	10.0
ペンタフルオロベンゾニトリル	8.285	274.9 -> 239.9	0.5	5000	二次曲線	0.9977	13.1
ダイアジノン	8.298	137.1 -> 84.0	1	1000	二次曲線	0.9995	11.0
ピリメタニル	8.320	198.0 -> 118.1	0.5	1000	二次曲線	0.9994	10.0
フルクロラリン	8.337	264.0 -> 160.0	10	1000	二次曲線	0.9929	17.9
デフルトリン	8.428	177.1 -> 87.0	0.5	1000	二次曲線	0.9997	15.3
ジスルホトン	8.440	88.0 -> 60.0	0.5	1000	直線	0.9990	13.0

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
イサゾホス	8.545	256.9 -> 162.0	5	5000	直線	0.9997	5.6	
δ-BHC	8.571	217.0 -> 181.1	5	1000	二次曲線	0.9963	16.2	
トリアラート	8.576	142.9 -> 83.0	0.5	5000	二次曲線	0.9966	14.6	
ターバシル	8.579	160.0 -> 76.0	50	1000	二次曲線	0.9985	14.6	
クロロタロニル	8.628	265.9 -> 230.9	N/A					
エンドスルファンエーテル	8.865	240.9 -> 205.9	0.1	5000	二次曲線	0.9932	16.2	
アセトクロール	9.023	222.9 -> 132.2	5	5000	直線	0.9994	7.4	
ジメタクロール	9.023	196.9 -> 148.2	1	5000	二次曲線	0.9997	11.7	
プロバニル	9.026	161.0 -> 99.0	0.1	5000	二次曲線	0.9963	15.9	
ペンタクロロアニリン	9.026	191.9 -> 82.9	10	1000	二次曲線	0.9959	14.8	
トランスフルトリン	9.131	163.1 -> 143.1	0.1	5000	二次曲線	0.9971	13.6	
ピンクロソリン	9.145	187.0 -> 124.0	0.5	5000	二次曲線	0.9980	13.8	
パラチオンメチル	9.163	262.9 -> 109.0	5	5000	二次曲線	0.9999	11.2	
トルクロホスメチル	9.163	267.0 -> 93.0	1	5000	二次曲線	0.9991	12.7	
クロルピリホスメチル	9.165	124.9 -> 47.0	1	5000	二次曲線	0.9998	12.2	
アラクロール	9.281	188.1 -> 160.1	5	5000	直線	0.9989	6.7	
ヘブタクロール	9.342	271.7 -> 236.9	0.1	1000	直線	0.9983	16.3	
メタラキシル	9.367	234.0 -> 146.1	1	1000	直線	0.9990	10.7	
プロピソクロール	9.368	162.0 -> 120.1	5	5000	直線	0.9991	5.1	
ロンネル	9.402	125.0 -> 47.1	1	5000	二次曲線	0.9987	12.8	
プロジアミン	9.581	275.1 -> 255.1	5	5000	二次曲線	0.9976	11.9	
ピリミホスメチル	9.604	290.0 -> 125.0	0.5	1000	二次曲線	0.9999	15.0	
フェニトロチオン	9.609	277.0 -> 260.1	5	5000	二次曲線	0.9999	8.3	
リニューロン	9.680	187.1 -> 124.1	5	500	二次曲線	0.9931	12.0	
マラチオン	9.763	157.8 -> 125.0	5	5000	二次曲線	0.9999	16.0	
ペンタクロロチオアニソール	9.768	295.8 -> 245.8	1	5000	二次曲線	0.9961	10.0	
ジクロフルアニド	9.784	123.0 -> 77.0	N/A					
メトラクロール	9.927	238.0 -> 162.2	0.1	1000	直線	0.9979	16.8	
アルドリン	9.940	254.9 -> 220.0	1	1000	直線	0.9972	6.2	
フェンチオン	9.950	278.0 -> 109.0	1	1000	直線	0.9980	9.5	
アントラキノン	9.958	208.0 -> 152.2	0.5	1000	二次曲線	0.9987	14.1	
クロルピリホス	9.975	196.9 -> 169.0	5	5000	二次曲線	0.9987	8.7	
パラチオン	10.005	291.0 -> 109.0	5	5000	直線	0.9997	7.6	
トリアジメホン	10.047	208.0 -> 111.0	0.5	1000	二次曲線	0.9991	6.2	
ジクロロベンゾフェノン、4,4'-	10.065	139.0 -> 111.0	0.5	1000	二次曲線	0.9986	9.2	
DCPA (ダクタール、クロルタールジメチル)	10.076	298.9 -> 221.0	1	1000	直線	0.9996	4.3	
フェンソ	10.232	141.0 -> 77.1	0.5	1000	直線	0.9988	8.8	
MGK-264	10.254	164.2 -> 67.1	10	1000	直線	0.9949	12.4	
プロモホス	10.304	330.9 -> 315.9	1	5000	二次曲線	0.9996	15.9	
ピリミホスエチル	10.312	318.1 -> 166.1	1	1000	二次曲線	0.9996	4.4	
ジフェナミド	10.334	239.0 -> 167.1	1	1000	直線	0.9979	7.9	
イソプロパリン	10.363	280.1 -> 238.1	5	1000	直線	0.9993	7.7	
イソドリン	10.461	193.0 -> 157.0	0.1	1000	直線	0.9977	14.7	
シプロジニル	10.464	225.2 -> 224.3	1	1000	直線	0.9972	5.9	
ベンジメタリン	10.546	251.8 -> 161.1	5	5000	二次曲線	0.9997	8.2	
メタザクロール	10.572	209.0 -> 132.2	0.5	5000	二次曲線	0.9996	15.0	
フィプロニル	10.591	350.8 -> 254.8	10	500	直線	0.9902	16.2	

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
ベンコナゾール	10.610	248.0 -> 157.1	1	1000	直線	0.9967	7.9	
クロゾリナート	10.613	186.0 -> 109.0	1	5000	二次曲線	0.9992	12.7	
ヘブタクロル-exo-エポキシド	10.633	352.8 -> 262.9	1	1000	直線	0.9988	10.1	
トリルフルアニド	10.662	238.0 -> 137.0	N/A					
アレトリン	10.670	91.0 -> 65.0	N/A					
クロルフェンビンホス	10.719	266.9 -> 159.0	0.5	5000	二次曲線	0.9997	14.5	
ブロムフェンビンホスメチル	10.733	295.0 -> 108.9	10	1000	二次曲線	0.9995	6.6	
キナルホス	10.768	146.0 -> 118.0	5	1000	直線	0.9995	4.0	
キャプタン	10.772	149.0 -> 70.0	N/A					
トリフルミゾール	10.774	91.0 -> 65.0	N/A					
トリアジメノール	10.806	168.0 -> 70.0	1	1000	直線	0.9991	9.1	
ホルベット	10.891	261.8 -> 130.1	N/A					
プロシミドン	10.894	282.8 -> 96.0	1	1000	直線	0.9988	13.7	
クロルベンシド	10.941	125.0 -> 89.0	1	1000	直線	0.9981	10.0	
テトラクロルピンホス	10.945	78.9 -> 47.0	10	5000	二次曲線	0.9973	16.2	
ブromoホスエチル	11.051	358.7 -> 302.8	1	1000	直線	0.9980	9.2	
クロルデン-trans	11.055	271.7 -> 236.9	0.1	5000	二次曲線	0.9990	11.2	
DDE- <i>o,p'</i>	11.100	246.0 -> 176.2	0.5	1000	二次曲線	0.9993	9.6	
バクロブトラゾール	11.155	125.1 -> 89.0	0.1	1000	直線	0.9983	14.2	
エンドスルファン I (α 異性体)	11.285	194.9 -> 125.0	5	5000	二次曲線	0.9989	10.9	
クロルデン-cis	11.287	372.8 -> 265.9	1	5000	二次曲線	0.9992	8.6	
フルトリアホル	11.386	123.1 -> 75.1	0.1	5000	二次曲線	0.9997	12.0	
ノナクロル, trans-	11.400	271.8 -> 236.9	0.5	5000	二次曲線	0.9988	10.4	
クロルフェンゾン	11.416	175.0 -> 111.0	0.1	5000	二次曲線	0.9997	16.0	
フェナミホス	11.457	154.0 -> 139.0	5	5000	二次曲線	0.9991	16.3	
ブromフェンビンホス	11.459	266.9 -> 159.1	1	1000	直線	0.9944	17.7	
フルトラニル	11.475	173.0 -> 95.0	0.1	5000	二次曲線	0.9987	16.5	
ヨードフェンホス	11.496	376.8 -> 361.8	5	5000	二次曲線	0.9997	14.2	
プロチオホス	11.524	308.9 -> 238.9	1	1000	直線	0.9996	11.8	
プロフェノホス	11.603	338.8 -> 268.7	5	1000	二次曲線	0.9947	15.7	
ブレチラクロール	11.630	262.0 -> 202.2	1	5000	二次曲線	0.9997	6.9	
DDE- <i>p,p'</i>	11.653	246.1 -> 176.2	1	1000	二次曲線	0.9991	10.5	
オキサジアゾン	11.685	174.9 -> 112.0	0.5	1000	二次曲線	0.9996	11.7	
フルジオキシニル	11.704	248.0 -> 127.1	0.5	5000	二次曲線	0.9982	18.8	
トリシクラゾール	11.750	189.0 -> 161.1	5	500	二次曲線	0.9963	18.1	
ディルドリン	11.751	262.9 -> 193.0	1	5000	二次曲線	0.9996	13.5	
オキシフルオルフェン	11.773	252.0 -> 146.0	1	5000	二次曲線	0.9957	18.6	
DDD- <i>o,p'</i>	11.825	235.0 -> 165.1	0.1	1000	直線	0.9983	12.0	
マイクロブタニル	11.853	179.0 -> 125.1	0.1	1000	直線	0.9991	11.1	
フルシラゾール	11.886	233.0 -> 165.1	0.5	500	二次曲線	0.9990	16.1	
ブピリメート	11.902	272.9 -> 193.1	1	1000	直線	0.9992	8.0	
フルアジホップ-p-ブチル	12.035	281.9 -> 91.0	0.1	1000	二次曲線	0.9985	7.9	
ニトロフェン	12.060	202.0 -> 139.1	1	5000	直線	0.9987	7.8	
エチラン	12.080	223.1 -> 167.1	1	5000	二次曲線	0.9995	12.5	
クロルフェナビル	12.105	247.1 -> 227.1	5	5000	二次曲線	0.9943	13.3	
エンドリン	12.150	262.8 -> 193.0	1	5000	二次曲線	0.9997	10.7	
クロロベンジレート	12.230	139.1 -> 111.0	0.1	1000	直線	0.9987	9.6	

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
エンドスルファン II (β異性体)	12.321	206.9 -> 172.0	1	5000	二次曲線	0.9999	15.9	
DDD- <i>p,p'</i>	12.419	237.0 -> 165.1	0.5	5000	二次曲線	0.9988	12.7	
エチオン	12.471	230.9 -> 175.0	0.5	1000	直線	0.9974	15.1	
DDT- <i>o,p'</i>	12.473	237.0 -> 165.2	1	5000	二次曲線	0.9998	14.5	
クロルチオホス	12.520	324.8 -> 268.9	0.5	5000	二次曲線	0.9996	15.5	
ノナクロル、 <i>cis</i> -	12.529	408.8 -> 299.8	1	5000	二次曲線	0.9996	11.1	
エンドリンアルデヒド	12.598	344.9 -> 244.9	5	250	二次曲線	0.9961	19.3	
スルプロホス	12.685	140.0 -> 125.1	0.5	5000	二次曲線	0.9997	10.7	
トリアゾホス	12.722	161.2 -> 134.2	10	5000	二次曲線	0.9995	12.0	
カルボフェノチオン	12.872	153.0 -> 96.9	5	5000	二次曲線	0.9995	7.2	
カルフェントラゾンエチル	12.876	329.9 -> 309.9	0.5	1000	直線	0.9981	16.2	
メトキシクロルオレフィン	12.881	238.0 -> 195.1	0.5	5000	二次曲線	0.9995	20.0	
エジフェンホス	12.966	172.9 -> 109.0	10	500	直線	0.9959	9.4	
ノルフルラゾン	13.039	145.0 -> 75.0	1	1000	二次曲線	0.9964	12.1	
DDT- <i>p,p'</i>	13.074	235.0 -> 165.2	5	5000	直線	0.9992	6.6	
硫酸エンドスルファン	13.080	271.9 -> 237.0	5	1000	二次曲線	0.9992	11.2	
レナシル	13.092	153.1 -> 136.1	0.5	500	直線	0.9903	14.3	
メトキシクロル、 <i>o,p'</i> -	13.247	227.1 -> 121.1	0.1	5000	二次曲線	0.9987	17.6	
ヘキサジノン	13.309	171.0 -> 71.1	1	500	二次曲線	0.9970	10.0	
テブコナゾール	13.352	250.0 -> 125.0	0.5	1000	二次曲線	0.9986	9.6	
ピペロニルプトキンド	13.424	176.1 -> 103.1	0.5	1000	二次曲線	0.9989	12.2	
プロバルギット	13.425	135.0 -> 77.1	10	5000	二次曲線	0.9986	17.4	
カプタホール	13.428	150.0 -> 79.0	N/A					
レスメトリン	13.448	171.0 -> 128.0	5	1000	直線	0.9912	18.6	
ニトラリン	13.606	315.9 -> 274.0	100	5000	二次曲線	0.9992	69.8	
イブロジオン	13.772	313.8 -> 55.9	N/A					
テトラメトリン I	13.860	164.0 -> 107.1	5	1000	二次曲線	0.9992	12.3	
ピリダフェンチオン	13.874	340.0 -> 199.0	5	5000	二次曲線	0.9999	10.1	
エンドリンケトン	13.928	147.0 -> 111.0	5	5000	二次曲線	0.9970	23.7	
ピフェントリン	13.957	181.2 -> 165.2	0.5	5000	二次曲線	0.9978	18.0	
ホスメット	13.958	160.0 -> 133.1	100	5000	二次曲線	0.9987	16.3	
プロモプロピレート	13.977	338.8 -> 182.9	0.5	5000	二次曲線	0.9986	14.8	
EPN	13.981	169.0 -> 141.1	10	5000	二次曲線	0.9997	10.9	
メトキシクロル、 <i>p,p'</i> -	14.082	227.0 -> 169.1	1	5000	二次曲線	0.9993	13.2	
フェンプロバトリン	14.098	207.9 -> 181.0	0.5	5000	二次曲線	0.9946	14.4	
テブフェンピラド	14.163	332.9 -> 171.0	0.5	1000	二次曲線	0.9980	10.3	
アジンホスメチル	14.438	160.0 -> 132.1	50	1000	直線	0.9968	6.1	
フェントリン I	14.438	122.9 -> 81.1	5	1000	直線	0.9948	9.3	
テトラジホン	14.481	158.9 -> 111.0	0.5	5000	二次曲線	0.9988	14.3	
ホサロン	14.641	182.0 -> 111.0	5	5000	二次曲線	0.9991	19.7	
ピリプロキシフェン	14.675	136.1 -> 78.1	0.5	1000	直線	0.9974	15.8	
レプトホス	14.685	171.0 -> 51.0	5	5000	二次曲線	0.9997	8.0	
シハロトリン (Λ)	14.734	181.1 -> 152.1	10	500	直線	0.9844	12.9	
マイレックス	14.906	271.8 -> 236.8	1	5000	二次曲線	0.9996	6.2	
アクリナトリン	14.928	207.8 -> 181.1	10	500	二次曲線	0.9938	13.9	
フェナリモル	15.154	139.0 -> 75.0	1	1000	二次曲線	0.9940	15.0	
ピラゾホス	15.183	221.0 -> 193.1	10	5000	二次曲線	0.9998	8.0	

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
アジンホスエチル	15.273	132.0 -> 77.1	50	5000	二次曲線	0.9994	12.2	
ピラクロホス	15.311	194.0 -> 138.0	50	1000	二次曲線	0.9973	17.3	
ベルメトリン, (1R) -cis-	15.663	183.1 -> 168.1	5	1000	二次曲線	0.9961	13.0	
ベルメトリン, (1R) -trans-	15.790	163.0 -> 127.0	1	5000	二次曲線	0.9904	18.4	
ピリダベン	15.831	147.2 -> 117.1	1	1000	二次曲線	0.9949	14.0	
フルキンコナゾール	15.909	108.0 -> 57.0	0.5	1000	二次曲線	0.9990	17.2	
クマホス	15.934	225.9 -> 163.1	10	500	直線	0.9858	18.3	
ブロクロラス	15.982	180.0 -> 138.0	10	1000	二次曲線	0.9993	11.2	
シフルトリンI	16.232	162.9 -> 127.0	10	1000	二次曲線	0.9943	18.4	
シベルメトリンI	16.539	163.0 -> 127.0	10	1000	二次曲線	0.9966	17.5	
アセキノシル	16.575	187.9 -> 160.0	N/A					
フルシトリネートI	16.763	156.9 -> 107.1	1	1000	二次曲線	0.9998	11.1	
エトフェンプロックス	16.840	163.0 -> 107.1	1	1000	二次曲線	0.9956	13.7	
フルリドン	17.241	328.9 -> 328.1	1	1000	二次曲線	0.9999	16.2	
フェンバレレートI	17.470	167.0 -> 125.1	5	1000	二次曲線	0.9998	16.0	
フルバリネート-tau I	17.663	250.0 -> 200.0	N/A					
デルタメトリン	17.984	250.7 -> 172.0	10	5000	二次曲線	1.0000	11.7	

付録の表 2. Agilent 7010C GC/TQ で水素キャリアガスを用いて得られた、ホウレンソウ中の 203 種類の農薬に対するキャリブレーション性能

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差
アリドクロル	4.992	132.0 -> 56.1	1	1000	二次曲線	0.9995	16.3
ジクロロベンゾニトリル, 2,6-	5.320	171.0 -> 100.0	0.1	1000	二次曲線	0.9996	14.6
ビフェニル	5.481	154.1 -> 153.1	0.1	500	二次曲線	0.9991	19.1
メピンホス, E-	5.671	127.0 -> 109.0	0.1	500	二次曲線	0.9984	18.4
3,4-ジクロロアニリン	5.781	160.9 -> 99.0	0.1	1000	二次曲線	0.9983	15.8
ペプレート	5.842	128.0 -> 57.1	1	1000	二次曲線	0.9999	10.4
エトリジアゾール	5.871	211.1 -> 183.0	0.5	500	二次曲線	0.9997	16.5
N-(2,4-ジメチルフェニル)ホルムアミド	6.073	120.0 -> 77.0	5	500	二次曲線	0.9987	8.3
cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド	6.076	151.1 -> 80.0	1	1000	二次曲線	0.9996	6.6
メタクリホス	6.096	124.9 -> 47.1	0.1	500	二次曲線	0.9990	19.8
クロロネブ	6.179	191.0 -> 113.0	0.1	1000	直線	0.9995	11.7
2-フェニルフェノール	6.299	169.1 -> 115.1	1	1000	直線	0.9995	14.7
ペンタクロロベンゼン	6.378	249.9 -> 215.0	0.1	1000	二次曲線	0.9992	16.3
テクナゼン	6.915	214.9 -> 179.0	0.1	1000	二次曲線	0.9997	14.4
プロバクロール	6.925	176.1 -> 57.1	0.1	500	二次曲線	0.9964	15.7
ジフェニルアミン	6.991	169.0 -> 168.2	1	1000	二次曲線	0.9988	12.4
シクロエート	7.067	154.1 -> 72.1	0.1	500	二次曲線	0.9972	18.0
2,3,5,6-テトラクロロアニリン	7.096	230.9 -> 159.9	0.1	1000	二次曲線	0.9990	14.4
クロルプロファミ	7.142	127.0 -> 65.1	0.1	1000	二次曲線	0.9990	16.7
トリフルラリン	7.261	306.1 -> 264.0	0.1	500	二次曲線	0.9994	17.0
エタルフルラリン	7.293	275.9 -> 202.1	0.5	500	二次曲線	0.9994	16.8
ベンフルラリン	7.295	292.0 -> 264.0	0.1	500	二次曲線	0.9995	17.0
スルホテップ	7.394	237.8 -> 145.9	0.1	500	二次曲線	0.9987	15.7
ホレート	7.396	121.0 -> 47.0	0.5	500	二次曲線	0.9988	11.1
ジアレートI	7.499	234.1 -> 150.0	0.1	500	二次曲線	0.9985	17.8
α-BHC (ベンゼンヘキサクロリド)	7.662	216.9 -> 181.0	0.1	500	二次曲線	0.9997	18.8

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差
ヘキサクロロベンゼン	7.789	283.8 -> 248.8	0.1	1000	直線	0.9988	16.2
ジクロラン	7.836	124.1 -> 73.0	0.1	500	二次曲線	0.9993	18.2
ペンタクロロアニソール	7.844	264.8 -> 236.8	0.1	1000	直線	0.9988	16.9
アトラジン	7.943	214.9 -> 58.1	0.1	1000	二次曲線	0.9998	19.8
クロマゾン	8.010	125.0 -> 89.0	0.1	1000	二次曲線	0.9997	14.1
β-BHC	8.099	218.9 -> 183.1	0.1	1000	二次曲線	0.9996	16.9
プロフルラリン	8.123	318.1 -> 199.1	5	1000	二次曲線	0.9995	8.7
γ-BHC (リンデン、γ-HCH)	8.169	218.9 -> 183.1	1	500	二次曲線	0.9999	3.0
テルブホス	8.172	230.9 -> 129.0	1	1000	二次曲線	0.9997	13.1
テルブチラジン	8.173	228.9 -> 173.1	0.1	1000	二次曲線	0.9998	9.1
プロピザミド	8.218	173.0 -> 109.0	1	1000	二次曲線	0.9996	17.2
ペンタクロロニトロベンゼン	8.240	248.8 -> 213.8	0.1	1000	二次曲線	0.9992	13.7
ホノホス	8.267	246.1 -> 137.0	0.5	500	二次曲線	0.9994	19.8
ペンタフルオロベンゾニトリル	8.285	274.9 -> 239.9	0.1	1000	直線	0.9995	16.6
ダイアジノン	8.298	137.1 -> 84.0	0.5	1000	二次曲線	0.9999	12.7
ピリメタニル	8.320	198.0 -> 118.1	0.1	1000	二次曲線	0.9997	18.6
フルクロラリン	8.337	325.8 -> 62.9	0.5	1000	二次曲線	0.9998	16.9
テフルトリン	8.428	177.1 -> 87.0	0.1	500	直線	0.9974	16.1
ジスルホトン	8.440	88.0 -> 60.0	0.5	1000	二次曲線	0.9996	7.4
イサゾホス	8.545	256.9 -> 162.0	1	500	二次曲線	0.9981	13.9
δ-BHC	8.571	217.0 -> 181.1	1	500	二次曲線	0.9992	8.2
トリアラート	8.576	268.0 -> 184.1	0.5	500	直線	0.9993	13.2
ターバシル	8.579	160.0 -> 76.0	50	1000	二次曲線	0.9935	13.0
クロロタロニル	8.628	265.9 -> 230.9	10	500	二次曲線	0.9955	17.4
エンドスルファンエーテル	8.865	240.9 -> 205.9	0.5	500	二次曲線	0.9975	18.5
アセトクロール	9.023	222.9 -> 132.2	0.1	1000	二次曲線	0.9986	15.4
ジメタクロール	9.023	196.9 -> 148.2	0.1	500	二次曲線	0.9981	18.1
プロバニル	9.026	161.0 -> 99.0	0.5	1000	直線	0.9991	6.1
ペンタクロロアニリン	9.026	191.9 -> 82.9	5	1000	二次曲線	0.9965	11.6
トランスフルトリン	9.131	163.1 -> 143.1	5	1000	直線	0.9975	12.5
ピンクロゾリン	9.145	187.0 -> 124.0	0.5	250	二次曲線	0.9973	18.5
バラチオンメチル	9.163	125.0 -> 47.0	0.5	1000	二次曲線	0.9984	18.3
トルクロホスメチル	9.163	267.0 -> 93.0	0.5	1000	直線	0.9983	17.1
クロルピリホスメチル	9.165	124.9 -> 47.0	0.5	1000	二次曲線	0.9983	16.8
アラクロール	9.281	188.1 -> 160.1	5	1000	直線	0.9946	19.0
ヘブタクロール	9.342	271.7 -> 236.9	5	1000	直線	0.9981	8.2
メタラキシル	9.367	234.0 -> 146.1	0.1	1000	二次曲線	0.9995	17.4
プロピソクロー	9.368	162.0 -> 120.1	1	1000	直線	0.9956	12.7
ロンネル	9.402	125.0 -> 47.1	0.5	1000	二次曲線	0.9987	18.6
プロジアミン	9.581	321.0 -> 203.0	0.5	500	二次曲線	0.9997	15.5
ピリミホスメチル	9.604	290.0 -> 125.0	0.5	1000	二次曲線	0.9996	19.4
フェントロチオン	9.609	125.1 -> 47.0	0.5	1000	二次曲線	0.9996	15.4
リニューロン	9.680	187.1 -> 124.1	1	500	直線	0.9990	8.1
マラチオン	9.763	157.8 -> 125.0	0.1	1000	二次曲線	0.9953	13.9
ペンタクロロチオアニソール	9.768	295.8 -> 245.8	5	1000	二次曲線	0.9960	12.4
ジクロフルアニド	9.784	123.0 -> 77.0			N/A		

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
メトラクロール	9.927	238.0 -> 162.2	0.1	1000	直線	0.9992	12.2	
アルドリン	9.940	254.9 -> 220.0	0.5	250	二次曲線	0.9917	17.9	
フェンチオン	9.950	278.0 -> 109.0	0.1	1000	二次曲線	0.9999	3.6	
アントラキノン	9.958	208.0 -> 152.2	0.1	1000	直線	0.9991	8.4	
クロルピリホス	9.975	313.8 -> 257.8	0.1	1000	直線	0.9998	4.3	
バラチオン	10.005	291.0 -> 109.0	1	1000	二次曲線	0.9998	14.5	
トリアジメホン	10.047	208.0 -> 111.0	1	1000	直線	0.9971	13.0	
ジクロロベンゾフェノン、4,4'-	10.065	139.0 -> 111.0	1	1000	二次曲線	0.9994	9.2	
DCPA (ダクタール、クロルタールジメチル)	10.076	298.9 -> 221.0	0.1	1000	二次曲線	0.9988	19.9	
フェンソソ	10.232	141.0 -> 77.1	1	1000	二次曲線	0.9984	8.0	
MGK-264	10.254	164.2 -> 67.1	10	1000	直線	0.9947	10.8	
プロモホス	10.304	330.9 -> 315.9	0.5	1000	二次曲線	0.9985	14.6	
ピリミホスエチル	10.312	318.1 -> 166.1	1	1000	直線	0.9982	8.1	
ジフェナミド	10.334	239.0 -> 167.1	5	1000	直線	0.9990	12.1	
イソプロパリン	10.363	280.1 -> 238.1	1	1000	直線	0.9991	18.4	
イソドリン	10.461	193.0 -> 157.0	0.5	500	二次曲線	0.9943	17.5	
シプロジニル	10.464	225.2 -> 224.3	0.1	1000	直線	0.9971	14.5	
ベンジメタリン	10.546	251.8 -> 161.1	0.1	100	二次曲線	0.9999	10.9	
メタザクロル	10.572	209.0 -> 132.2	5	1000	二次曲線	0.9982	9.8	
フィプロニル	10.591	350.8 -> 254.8	10	1000	二次曲線	0.9932	18.3	
ベンコナゾール	10.610	248.0 -> 157.1	5	1000	直線	0.9992	8.8	
クロソリナート	10.613	186.0 -> 109.0	0.5	1000	二次曲線	0.9994	19.1	
ヘプタクロル-exo-エポキシド	10.633	352.8 -> 262.9	0.5	500	二次曲線	0.9942	19.0	
トリルフルアニド	10.662	238.0 -> 137.0	10	500	二次曲線	0.9988	18.1	
アレトリン	10.670	91.0 -> 65.0	N/A					
クロルフェンピンホス	10.719	266.9 -> 159.0	5	1000	二次曲線	0.9983	12.5	
プロムフェンピンホスメチル	10.733	169.9 -> 99.0	10	500	二次曲線	0.9998	3.8	
キナルホス	10.768	146.0 -> 118.0	5	1000	二次曲線	0.9998	6.8	
キャプタン	10.772	149.0 -> 70.0	N/A					
トリフルミゾール	10.774	91.0 -> 65.0	N/A					
トリアジメノール	10.806	128.0 -> 100.0	0.5	500	二次曲線	0.9922	14.3	
ホルベット	10.891	261.8 -> 130.1	N/A					
プロシミドン	10.894	282.8 -> 96.0	1	500	二次曲線	0.9951	18.0	
クロルベンシド	10.941	125.0 -> 89.0	5	1000	二次曲線	0.9964	12.8	
テトラクロルピンホス	10.945	78.9 -> 47.0	5	500	二次曲線	0.9948	13.8	
プロモホスエチル	11.051	358.7 -> 302.8	5	1000	直線	0.9951	14.4	
クロルデン-trans	11.055	271.7 -> 236.9	5	1000	直線	0.9935	16.5	
DDE- <i>o,p'</i>	11.100	246.0 -> 176.2	5	1000	二次曲線	0.9926	20.0	
バクロブトラゾール	11.155	125.1 -> 89.0	0.5	500	二次曲線	0.9959	19.7	
エンドスルファン I (α 異性体)	11.285	194.9 -> 125.0	5	1000	直線	0.9932	18.1	
クロルデン-cis	11.287	372.8 -> 265.9	5	1000	二次曲線	0.9948	17.9	
フルトリアホル	11.386	123.1 -> 75.1	10	1000	二次曲線	0.9969	19.7	
ノナクロル、trans-	11.400	406.8 -> 299.8	10	1000	二次曲線	0.9988	18.5	
クロルフェンソソ	11.416	175.0 -> 111.0	0.1	10	二次曲線	0.9949	17.0	
フェナミホス	11.457	154.0 -> 139.0	N/A					
プロムフェンピンホス	11.459	266.9 -> 159.1	1	1000	二次曲線	0.9979	10.9	
フルトラニル	11.475	173.0 -> 95.0	0.5	1000	直線	0.9955	15.9	

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
ヨードフェノホス	11.496	376.8 -> 361.8	10	1000	二次曲線	0.9957	19.6	
プロチオホス	11.524	308.9 -> 238.9	10	1000	二次曲線	0.9996	7.4	
プロフェノホス	11.603	207.9 -> 63.0	1	500	二次曲線	0.9979	12.7	
プレチラクロール	11.630	262.0 -> 202.2	0.5	1000	二次曲線	0.9986	14.7	
DDE- <i>p,p'</i>	11.653	246.1 -> 176.2	10	1000	直線	0.9922	19.9	
オキサジアゾン	11.685	174.9 -> 112.0	1	250	二次曲線	0.9902	15.9	
フルジオキシニル	11.704	248.0 -> 127.1	0.5	1000	直線	0.9984	10.1	
トリシクラゾール	11.750	189.0 -> 161.1	10	500	二次曲線	0.9988	15.1	
ディルドリン	11.751	277.0 -> 241.0	5	1000	直線	0.9950	15.4	
オキシフルオルフェン	11.773	252.0 -> 146.0	5	250	直線	0.9956	15.6	
DDD- <i>o,p'</i>	11.825	235.0 -> 165.1	5	500	直線	0.9974	17.7	
マイクロプタニル	11.853	179.0 -> 125.1	0.5	1000	直線	0.9977	12.4	
フルシラゾール	11.886	233.0 -> 165.1	0.5	500	二次曲線	0.9974	16.7	
ブピリメート	11.902	272.9 -> 193.1	0.1	500	二次曲線	0.9934	17.9	
フルアジホップ- <i>p</i> -ブチル	12.035	281.9 -> 91.0	0.1	500	二次曲線	0.9966	17.3	
ニトロフェン	12.060	202.0 -> 139.1	0.5	500	直線	0.9940	17.6	
エチラン	12.080	223.1 -> 167.1	5	1000	二次曲線	0.9947	15.4	
クロルフェナビル	12.105	247.1 -> 227.1	0.5	1000	二次曲線	0.9976	15.0	
エンドリン	12.150	262.8 -> 193.0	5	1000	二次曲線	0.9963	11.2	
クロロベンジレート	12.230	139.1 -> 111.0	5	1000	二次曲線	0.9964	11.3	
エンドスルファン II (β異性体)	12.321	206.9 -> 172.0	1	1000	二次曲線	0.9987	10.2	
DDD- <i>p,p'</i>	12.378	237.0 -> 165.1	5	1000	二次曲線	0.9917	19.1	
エチオン	12.471	230.9 -> 175.0	5	1000	直線	0.9971	12.2	
DDT- <i>o,p'</i>	12.473	237.0 -> 165.2	0.1	1000	二次曲線	0.9990	14.1	
クロルチオホス	12.520	324.8 -> 268.9	5	1000	直線	0.9966	13.6	
ノナクロル、 <i>cis</i> -	12.529	408.8 -> 299.8	0.1	50	二次曲線	0.9968	15.7	
エンドリンアルデヒド	12.598	249.9 -> 214.9	10	1000	二次曲線	0.9992	7.6	
スルプロホス	12.685	140.0 -> 125.1	0.1	1000	直線	0.9974	16.0	
トリアゾホス	12.722	161.2 -> 134.2	5	1000	二次曲線	0.9976	9.0	
カルボフェノチオン	12.872	342.0 -> 157.0	0.1	1000	直線	0.9973	9.2	
カルフェントラゾンエチル	12.876	329.9 -> 309.9	0.1	1000	二次曲線	0.9987	16.9	
メトキシクロルオレフィン	12.881	238.0 -> 195.1	5	1000	直線	0.9966	12.5	
エジフェノホス	12.966	172.9 -> 109.0	5	500	二次曲線	0.9998	16.3	
ノルフルラゾン	13.039	145.0 -> 75.0	5	1000	直線	0.9988	7.3	
DDT- <i>p,p'</i>	13.074	235.0 -> 165.2	0.1	1000	二次曲線	0.9983	19.1	
硫酸エンドスルファン	13.080	271.9 -> 237.0	0.1	1000	二次曲線	0.9980	18.5	
レナシル	13.092	153.1 -> 136.1	5	500	二次曲線	0.9980	14.2	
メトキシクロル、 <i>o,p'</i>	13.247	227.1 -> 121.1	0.5	1000	二次曲線	0.9989	15.6	
ヘキサジノン	13.309	171.0 -> 71.1	0.5	1000	二次曲線	0.9996	11.0	
テブコナゾール	13.352	250.0 -> 125.0	1	1000	二次曲線	0.9997	3.1	
ピペロニルプトキンド	13.424	176.1 -> 103.1	5	1000	二次曲線	0.9957	14.3	
プロバルギット	13.425	135.0 -> 107.1	5	1000	二次曲線	0.9991	9.2	
カプタホール	13.428	150.0 -> 79.0	N/A					
レスメトリン	13.448	171.0 -> 128.0	5	1000	二次曲線	0.9993	6.5	
ニトラリン	13.606	315.9 -> 274.0	100	1000	二次曲線	0.9962	11.8	
イブロジオン	13.772	313.8 -> 55.9	N/A					
テトラメトリン I	13.860	164.0 -> 107.1	5	1000	二次曲線	0.9994	9.6	

名前	RT	トランジション	CF 下限	CF 上限	CF	CF R ²	相対標準誤差	
ピリダフェンチオン	13.874	340.0 -> 199.0	5	1000	二次曲線	0.9968	7.6	
エンドリンケトン	13.928	316.9 -> 280.9	5	1000	二次曲線	0.9994	9.3	
ピフェントリン	13.957	181.2 -> 165.2	5	1000	二次曲線	0.9978	8.9	
ホスメット	13.958	160.0 -> 133.1	100	1000	二次曲線	0.9994	16.5	
プロモプロピレート	13.977	338.8 -> 182.9	0.1	1000	直線	0.9960	12.6	
EPN	13.981	169.0 -> 77.1	5	1000	二次曲線	0.9974	8.0	
メトキシクロル、 <i>p,p'</i> -	14.082	227.0 -> 169.1	1	1000	二次曲線	0.9986	6.9	
フェンプロパトリン	14.098	207.9 -> 181.0	5	1000	直線	0.9971	16.7	
テブフェンピラド	14.163	332.9 -> 171.0	1	500	直線	0.9986	14.5	
アジンホスメチル	14.438	160.0 -> 132.1	50	1000	二次曲線	0.9982	9.5	
フェノトリン I	14.438	122.9 -> 81.1	50	1000	直線	0.9967	13.0	
テトラジホン	14.481	158.9 -> 111.0	0.5	1000	二次曲線	0.9995	18.2	
ホサロン	14.641	182.0 -> 111.0	1	1000	直線	0.9933	18.4	
ピリプロキシフェン	14.675	136.1 -> 78.1	5	1000	直線	0.9993	8.9	
レプトホス	14.685	171.0 -> 51.0	5	1000	二次曲線	0.9977	14.4	
シハロトリン (A)	14.734	208.1 -> 181.1	10	1000	直線	0.9983	12.0	
マイレックス	14.906	271.8 -> 236.8	5	1000	直線	0.9974	9.8	
アクリナトリン	14.928	207.8 -> 181.1	0.5	1000	直線	0.9971	9.6	
フェナリモル	15.154	139.0 -> 75.0	0.5	1000	直線	0.9952	9.5	
ピラゾホス	15.183	221.0 -> 193.1	5	1000	二次曲線	0.9968	19.0	
アジンホスエチル	15.273	132.0 -> 77.1	10	1000	二次曲線	0.9959	12.1	
ピラクロホス	15.311	194.0 -> 138.0	10	500	二次曲線	0.9988	12.0	
ベルメトリン, (1R) -cis-	15.663	183.1 -> 168.1	5	500	二次曲線	0.9974	8.8	
ベルメトリン, (1R) -trans-	15.790	163.0 -> 127.0	1	1000	二次曲線	0.9994	12.9	
ピリダベン	15.831	147.2 -> 117.1	1	1000	二次曲線	0.9996	5.9	
フルキンコナゾール	15.909	108.0 -> 57.0	0.5	1000	直線	0.9980	15.2	
クマホス	15.934	361.9 -> 109.0	10	500	二次曲線	0.9961	14.1	
ブロクロラス	15.982	310.0 -> 69.8	1	1000	二次曲線	0.9975	13.0	
シフルトリン I	16.232	162.9 -> 127.0	5	1000	直線	0.9938	14.8	
シベルメトリン I	16.539	163.0 -> 127.0	5	1000	直線	0.9959	12.6	
アセキノシル	16.575	187.9 -> 160.0	N/A					
フルシトリネート I	16.763	156.9 -> 107.1	1	250	二次曲線	0.9962	18.1	
エトフェンプロックス	16.840	163.0 -> 107.1	0.5	500	二次曲線	0.9992	19.4	
フルリドン	17.241	328.0 -> 258.9	5	1000	二次曲線	0.9987	18.9	
フェンバレレート I	17.470	167.0 -> 125.1	0.5	1000	直線	0.9961	15.3	
フルバリネート-tau I	17.663	181.0 -> 152.0	50	1000	直線	0.9937	8.2	
デルタメトリン	18.141	250.7 -> 172.0	10	1000	二次曲線	0.9904	18.6	

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

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。

DE85952466

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, July 19, 2023
5994-6505JAJP

