

卓越した抽出技術：GC/MS/MS による 安定した性能と最高の稼働率での紅茶中の 200 種類以上の農薬の定量



著者

Anastasia A. Andrianova and
Limian Zhao
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、第 2 世代超高感度イオン源 2.0 (HES 2.0) を備えた Agilent 7010D トリプル四重極質量分析装置 (GC/TQ) を用いて、紅茶抽出物中の 246 種類の農薬を高感度かつ確実に定量した結果を紹介します。HES 2.0 は、複雑なマトリックスに含まれる残留農薬の分析で直面する課題に対応するために装置を強化します。サンプル前処理を最適化し、イオン源技術やミッドカラムバックフラッシュなどの最先端を行く GC/MS ハードウェアを使用することで、低い ppb レベルで優れたキャリブレーション性能と感度を達成できました。このメソッドは、2 ppb の農薬がスパイクされた紅茶抽出物の 800 回にわたる連続注入で、高い精度と低い RSD を実現し、装置の長期間の稼働と最大スループットを確保しながら、卓越した耐久性と堅牢性を示しました。実証された定量下限 (LOQ) は評価対象化合物の 3 分の 1 以上で 0.01 ppb と低く、キャリブレーションの範囲は最大 5 桁で、同時に SANTE 11312/2021 ガイドラインも満たしました。

このアプリケーションノートでは、アーリーメンテナンスフィードバックや機器の状態を示すダッシュボードなど、高スループット分析の結果に対する信頼性を維持するための、インテリジェントな GC/TQ 機能に焦点を当てます。最新のデータ取り込みプラットフォームは、新たに実装されたリテンションタイムロック機能を含め、ユーザーエクスペリエンスも強化されています。

はじめに

茶は、世界中で最もよく飲まれているノンアルコール飲料の 1 つです。多くの食品と同様に、茶の栽培でも害虫駆除を農薬散布に大きく依存していることから、残留農薬への懸念が高まっています。¹

安全性評価には茶葉に含まれる農薬レベルの評価が不可欠です。また、欧州委員会や米国環境保護庁など、多くの規制機関がこれを義務付けています。^{2,3} 茶葉における農薬検査の完全なワークフローでは、まず QuEChERS でサンプルを抽出し、抽出液をクリーンアップします。その後、液体およびガスクロマトグラフィーとトリプル四重極質量分析装置 (LC/TQ および GC/TQ) を用いて検査します。⁴ ワークフローには、十分なメソッド感度、キャリブレーション範囲、抽出物からの農薬回収、精度を実現できる性能が必要です。各農薬の感度の要件は、最大残留基準値 (MRL) に基づいて設定されます。MRL は、農薬が正しく散布された場合に、食品や飼料の中、またはその表面に法的に許容される最高残留農薬レベルです。広いダイナミックレンジでのキャリブレーションが可能であるため、作物に含まれる個々の化合物の 10 ppb から 100 ppm と幅のある MRL についてモニタリングできます。特定の農薬に MRL が規定されていない場合、一般に規定値の 10 ppb が適用されます。抽出とクリーンアップの効率はマトリックススパイクの回収率を用いて特性解析し、精度は繰り返し分析の相対標準偏差 (RSD) を用いて表します。

このアプリケーションノートでは、紅茶に含まれる 246 種類の揮発性および半揮発性農薬を正確かつ高い信頼性で分析するために必要な、GC/TQ の完全なワークフローソリューションを紹介します。このワークフローの優れた分析性能は、次のような最先端の技術と最適化された手法を組み合わせることにより実現しました。

- QuEChERS 抽出を使用したサンプル前処理と、それに続く Agilent Captiva EMR-GPD カートリッジを使った EMR ミックスモードパススルークリーンアップ
- Agilent 8890 GC ハードウェアおよび GC 消耗品
- HES 2.0 を使った新しい電子イオン化 (EI) イオン源技術
- メソッドの設定、メンテナンス、システムの状態評価のための内蔵の GC/TQ MS インテリジェンスと新しいソフトウェア機能

提示されたワークフローでは、紅茶に含まれる 246 種類の残留農薬を定量することができました。LOQ はターゲットの 34 % で最低 0.01 ppb、74 % で 0.1 ppb 以下、96 % で 2 ppb 未満でした。マトリックス適合キャリブレーションは、複雑な紅茶抽出物から 0.01 ~ 1,000 ppb にわたる最大 5 桁の広いダイナミックレンジで優れた精度を示しました。メソッドの耐久性は、2 ppb でスパイクされた紅茶抽出物を 17 日間、800 回にわたり連続分析しても、良好な精度 (176 種類の化合物について RSD < 20 %) が維持され実証されました。新しい HES 2.0 イオン源は、新しい双極高周波 (RF) レンズを備えています。このレンズは、キャリアガスイオンをリダイレクトすることで、前例のない感度を維持しながら、システムの堅牢性を向上させ、稼動時間を最大化します。

実験方法

GC/TQ 分析

分析には、8890 GC および 7010D GC/TQ システム (図 1A) を使用しました。また、最高感度を得て、広いキャリブレーション範囲を維持しつつ、最も堅牢なメソッド性能を発揮できるように構成しました。GC は、Agilent 7693A オートサンプラ (ALS) と 150 ポジショントレイで構成しました。このシステムは、マルチモード注入口 (MMI) の温度プログラムスプリットレス注入モード (コールドスプリットレス) を使用します。キャリアオーバーを抑えながら最高の感度が得られるように、注入パラメータを最適化しました。同一の 15 m カラム 2 本の間に Agilent パージ付き Ultimate ユニオン (PUU) を取付け、Agilent 8890 ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) モジュールと使用して、ミッドカラムバックフラッシュ機能を実現しました (図 1B)。機器の操作パラメータを表 1 に示します。

データはダイナミック MRM (dMRM) モードで取り込みました。このモードでは、大規模な多成分系の分析への対応が可能で、一番効率的なドウェルタイム分布を自動的に判断させることにより、狭いピークを正確に定量できます。dMRM 機能を使用することで、合計 749 個の MRM トランジションを使用し、最大 64 の MRM を同時測定して、246 種類もの農薬を正確に分析できました。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。この取り込みメソッドでは、Agilent MassHunter 農薬および環境汚染 MRM データベース 4.0 (P&EP 4.0)⁵ のリテンションタ

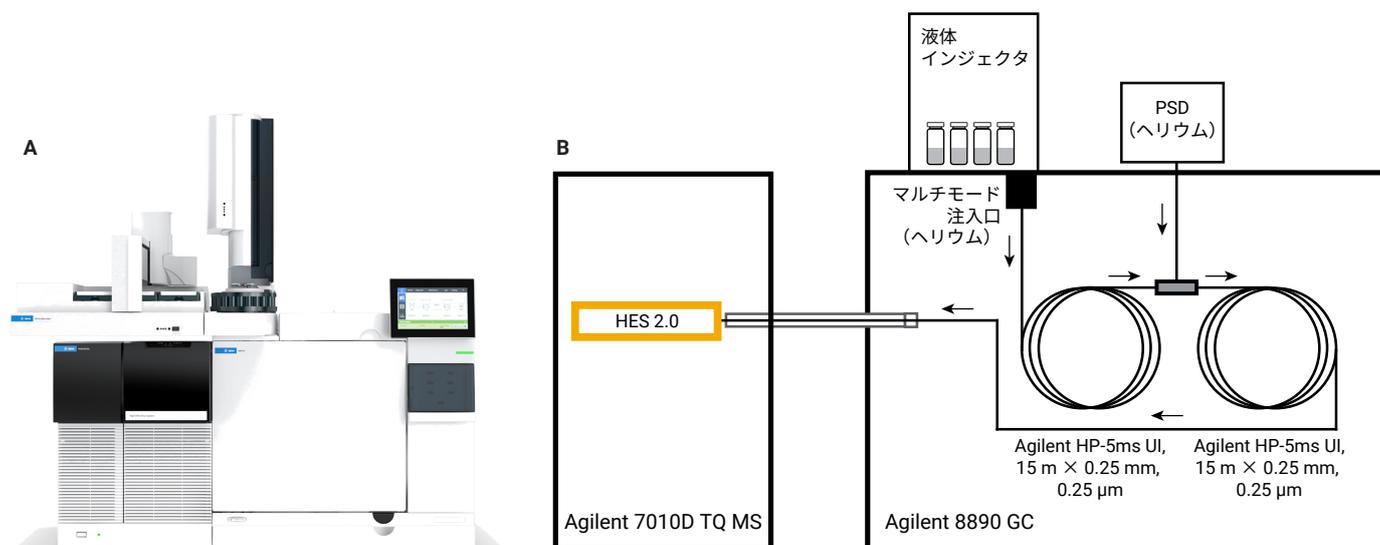


図 1. Agilent 8890 GC システムおよび Agilent 7010D GC/TQ システム (A) とシステム構成 (B)

イムと一致するようにリテンションタイムロックを適用し、MS メソッドをシームレスに作成するために使用しました。P&EP 4.0 の使用により、ターゲット dMRM メソッドを簡単かつすばやく設定できました。P&EP 4.0 データベースの化合物それぞれについて利用可能な最大 9 つのトランジションから最適な MRM トランジションを選択することにより、共溶出するマトリックス成分の存在下で高いメソッド選択性を達成しました。

P&EP 4.0 データベースには、3 つのターゲット（フロニカミド、ピオアレスリン、シクロキシジム）が含まれていませんでした。これらの化合物については、Start from Full Scan モードで GC/TQ 用 Agilent MassHunter Optimizer を使用して MRM トランジションを開発しました。Optimizer は GC/MS 用 MassHunter Acquisition 13.0 に完全に統合されています（図 2）。

取り込みメソッドでは、9.143 分に溶出するクロルピリホスメチルが収められた P&EP データベースに合わせてリテンションタイムをロックしました。GC/TQ 用 MassHunter Acquisition 13.0 に組み込まれたリテンションタイムロック機能は、使いやすく直感的な最新のインターフェースを備えています（図 3）。このインターフェースでは、半自動または手動による化合物の選択が可能で、リテンションタイムロックのキャリブレーションで 3 点または 5 点のどちらを使うかを選べます。また、検量線近似を視覚的および定量的に評価する機能を提供しながら、カラムのトリミング後もリテンションタイムの優れた精度を維持するツールを使用できます。

マトリックス抽出液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 による抽出の後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。

ここでは、Agilent MassHunter ワークステーションソフトウェア（GC/MS 用 MassHunter Acquisition 13.0、MassHunter Quantitative Analysis 12.1、MassHunter Qualitative Analysis 12.0 パッケージを含む）を使用しました。

表 1. 農業分析に用いた Agilent 8890 GC システムおよび Agilent 7010D ガスクロマトグラフと質量分析システムの条件

パラメータ	値
GC	Agilent 8890 GC システムと高速オープン、オートサンブラ、トレイ
注入口	MMI
モード	コールドスプリットレス
スプリットベントへのパージ流量	3 分で 60 mL/min
セブタムパージ流量	3 mL/min
セブタムパージ流量モード	切り替え
注入量	1.0 µL
注入の種類	逆 2 層 (L2、L1)
L1 エアギャップ	0.2 µL
L2 注入量 (ISTD)	0.2 µL
L2 エアギャップ	0.2 µL
ガスセーバ	5 分後 30 mL/min でオン
注入口温度	60 °C で 0.1 分間、その後 600 °C /min で 280 °C まで、5 分間保持した後、600 °C /min で 325 °C まで昇温
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	ヘリウム
注入口ライナ	Agilent ウルトラライナート 2 mm ディンプルライナ (部品番号 5190-2297)
オープン	
オープンプログラム	60 °C で 1 分間、40 °C /min で 170 °C まで、0 分間保持、10 °C /min で 310 °C まで、2.25 分間保持
合計分析時間	20 分
ポストランタイム	1.5 分
平衡化時間	0.5 分
カラム 1	
タイプ	Agilent HP-5ms UI、15 m × 0.25 mm、0.25 µm (部品番号 19091S-431UI-KEY)
コントロールモード	定流量
流量	1.0 mL/min (その後、リテンションタイムをロック)
注入口接続	MMI
出口接続	PSD (PUU)
PSD パージフロー	5 mL/min
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	-7.873

パラメータ	値
カラム 2	
タイプ	Agilent HP-5ms UI、15 m × 0.25 mm、0.25 µm (部品番号 19091S-431UI-KEY)
コントロールモード	定流量
流量	1.2 mL/min (その後、リテンションタイムをロック)
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)	8.202
MSD	
モデル	Agilent 7010D
イオン源	HES 2.0
真空ポンプ	パフォーマンススターボ
チューニングファイル	atunes.eihs2jtune.xml
溶媒ディレイ	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 またはスキャン
He クエンチガス	2.25 mL/min
N ₂ コリジョンガス	1.5 mL/min
MRM 条件	
MRM 総数 (dMRM モード)	749
最小ドウェルタイム	5.42 ms
最小サイクル時間	85.01 ms
最大同時 MRM 数	64
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 (ms)	220
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

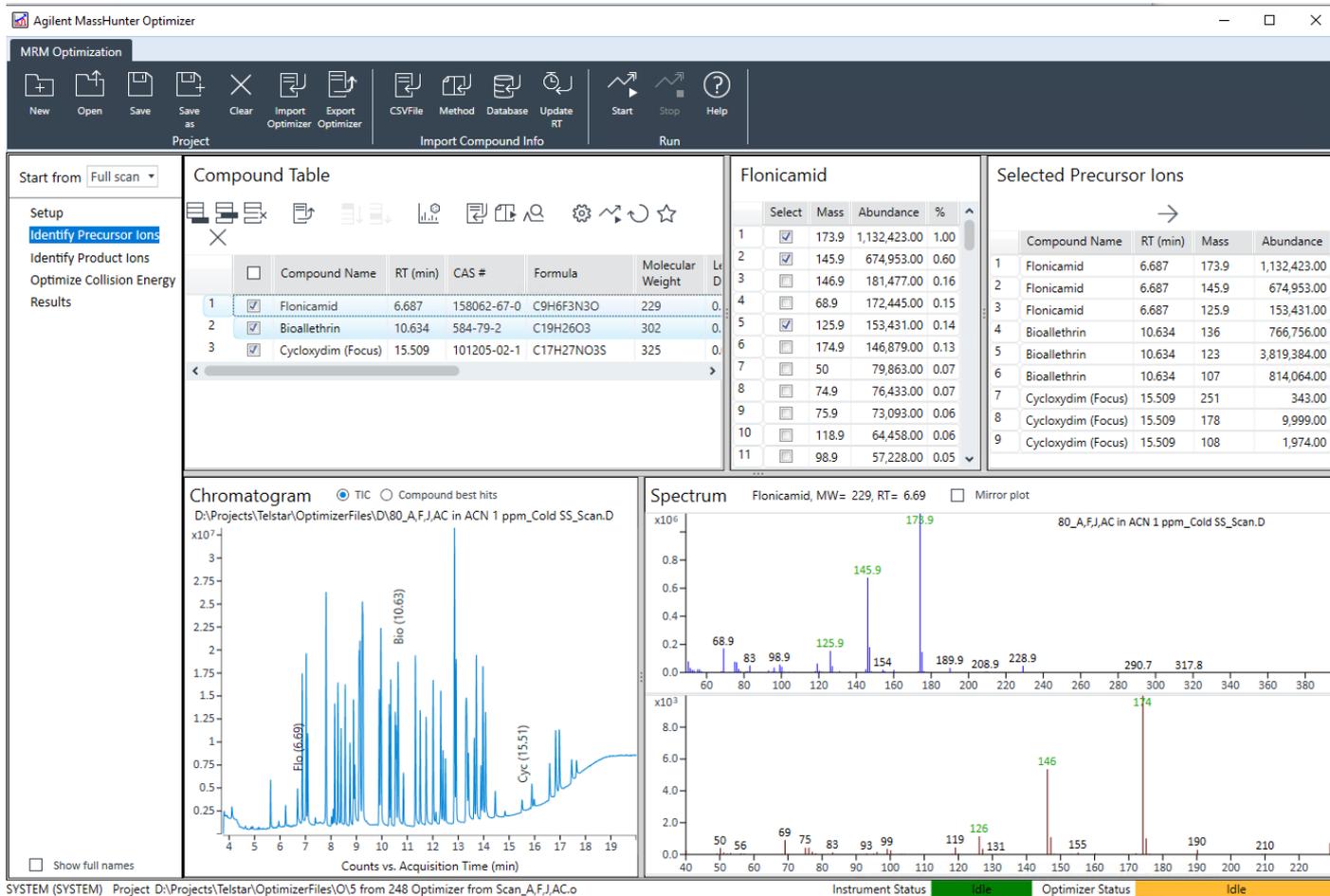


図 2. MRM トランジションの自動開発に使用される GC/TQ 用 Agilent MassHunter Optimizer ソフトウェア

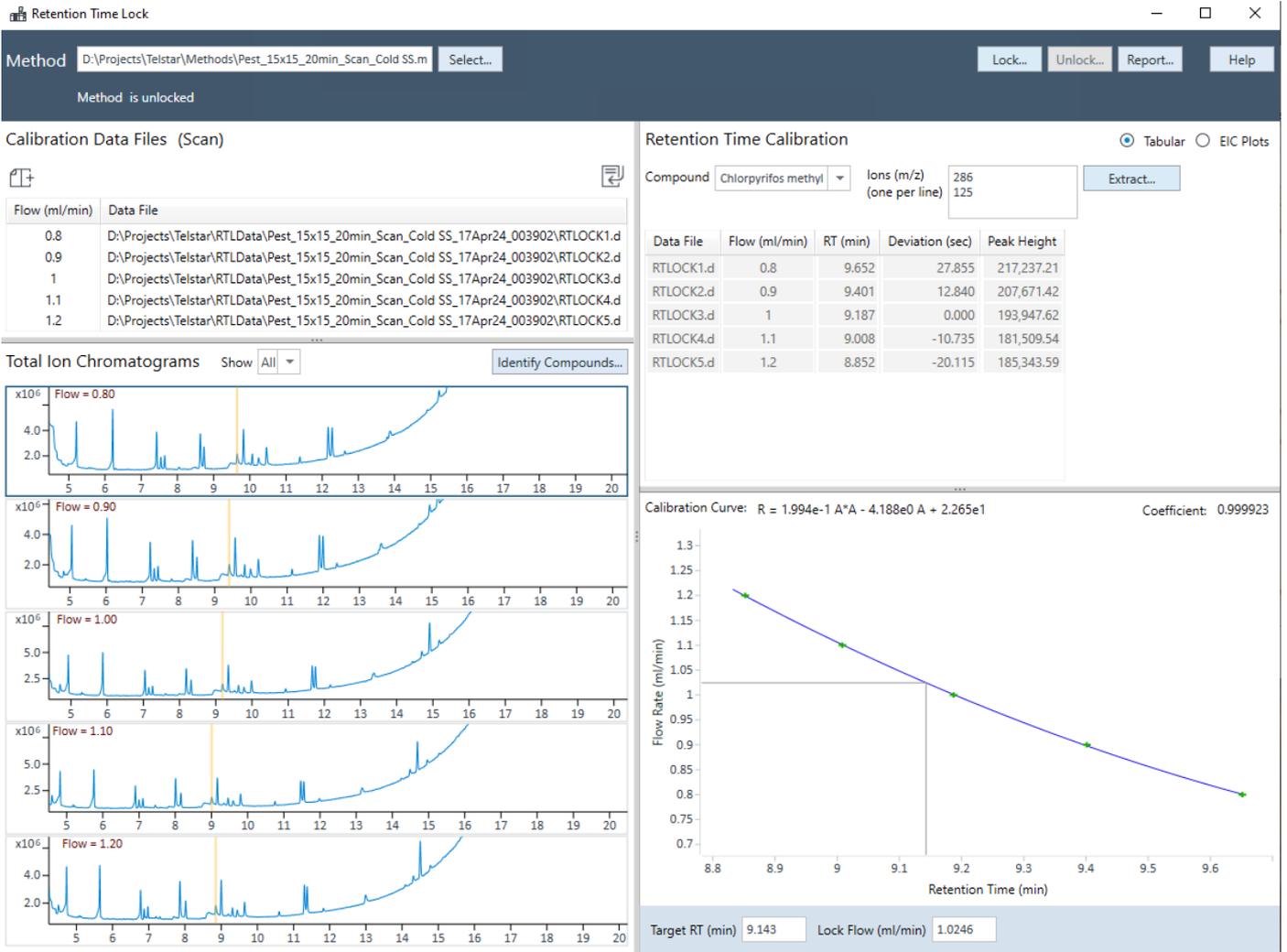


図 3. GC/MS 用 Agilent MassHunter Acquisition 13.0 の新しい Agilent リテンションタイムロッキングソフトウェア

サンプル前処理

紅茶の粉末は、地元の食料品店で入手しました。紅茶の粉末 (2 g) を、2 % のギ酸と EN 抽出塩を加えたアセトニトリル (ACN) を使用し、修正版 QuEChERS 抽出で抽出しました。その後、未処理の紅茶抽出液を 2 % の酸性バッファと混合しました。サンプル混合物を、Agilent Captiva EMR-GPD 6 mL を使った EMR ミックスモードパススルークリーンアップでクリーニングしました。GC/MS/MS 分析の前に、サンプル溶出液を無水 $MgSO_4$ で乾燥させて、残留水分を完全に除去しました。サンプル前処理手順のフローチャートを図 4 に示します。また、詳細については別のアプリケーションノートに記載される予定です。サンプル前処理手順をすべて行った結果、希釈倍率は 5 倍になりました。

農薬標準溶液

マトリックス適合キャリブレーション標準の調製には、Agilent GC 農薬標準 1 ~ 12 (部品番号 PSM-100-A ~ -L)、および Agilent GC/LC 農薬標準 1、2、3 (部品番号 PSM-100-AA、PSM-100-AB、PSM-100-AC) を使用しました。使用した 15 種類の標準を組み合わせたことにより、FDA、USDA などの世界的な政府機関によって一般的に規制されている 246 種類の農薬の混合物が得られました。

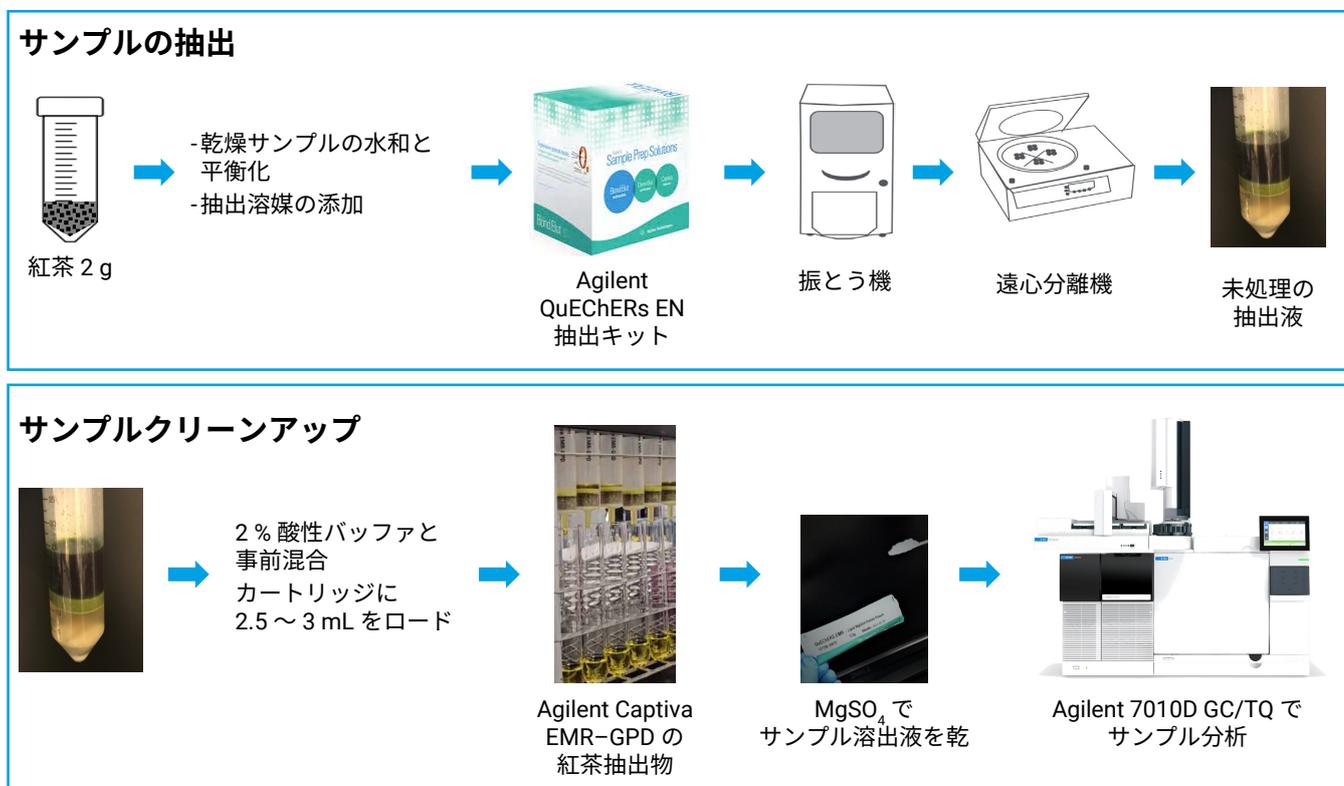


図 4. 紅茶に対する QuEChERS サンプル前処理とクリーンアップ

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の評価には、濃度範囲 0.01 ~ 1,000 ppb (0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、5、10、50、100、200、500、および 1,000 ppb) のマトリックス適合キャリブレーション標準液を使用しました。標準パラチオン-d₁₀ (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。これを ALS で逆サンドイッチ注入により 0.2 μL 添加し、注入サンプルの最終的な濃度を 10 ppb にしました。

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。

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。「サンプル前処理」セクションで説明した QuEChERS サンプル前処理手順の結果、希釈係数は 5 となりました。したがって、注入サンプルで測定した濃度は、対応する紅茶サンプルの濃度の 5 分の 1 でした (単位は μg/kg)。

この実験では、アナライトプロテクタントを使用していません。予備調査では、成分が豊富で複雑な紅茶マトリックスで分析した場合、ほとんどの化合物でアナライトプロテクタントによるレスポンス増強効果は見られませんでした。アナライトプロテクタントは、査読済み資料⁶ で詳しく説明されているとおり、多くの場合にターゲット化合物のレスポンスと安定性を著しく向上させることを注記しておきます。

回収率の評価

サンプル前処理の効率を評価するため、回収率実験を行いました。サロゲート紅茶マトリックスを 2 つのレベル (10 および 50 ppb) でスパイクし、各レベルで 6 回繰り返しました。サンプルを抽出し、クリーンアップしました。回収率を 100 % と仮定すると、希釈率が 5 倍なので、プレスパイクサンプルの農薬濃度は 2 ppb と 10 ppb になると予想しました。紅茶のブランク抽出物に農薬標準をポストスパイクし、最終濃度を 2 ppb と 10 ppb にしました。プレスパイクサンプルとポストスパイクサンプルを分析し、レスポンス面積を比較しました。回収率は、プレスパイクサンプルの農薬のピーク面積とポストスパイクサンプルの面積の比として計算しました。

結果と考察

最新の GC/MS 技術の進歩につれて、高いサンプルスループット、直感的で使いやすいシステムのセットアップと設定、効率的なメンテナンスへの期待も高まっています。残留農薬分析と食品安全性に対する規制の強化が、分析性能の向上に対する需要を後押ししています。

残留農薬分析で最高の GC/TQ 性能を得るためのベストプラクティスをアジレントアプリケーションノート 5994-4965JAJP でいくつか紹介しています。⁷ ここでは、前述のベストプラクティスを実施し、さらにメソッドと技術の強化を取り入れながら、紅茶中の 246 種類の農薬を分析するための完全なワークフローを説明します。画期的な HES 2.0 により、GC/TQ 性能の安定性が強化されました。そのことは、複雑な紅茶抽出物を 2 ppb の低濃度で 800 回にわたり連続注入したときの正確な結果が示しています。

高スループットが求められる状況で、信頼できる安定した結果を保証しながら、これまでにない GC/TQ 性能を可能にした技術とメソッドの強化については、このアプリケーションノートで概説しています。これはサンプル前処理、GC 機器と消耗品、MS 電子イオン化技術の進歩、機器インテリジェンスとソフトウェア機能の 4 つのカテゴリに分けられます。

効果的なマトリックスクリーンアップ

農薬分析を成功させるには、サンプル前処理が重要です。QuEChERS 抽出で前処理したサンプルを分析する場合、特に紅茶のように複雑で色素の多いサンプルを適切にクリーンアップせずに分析すると、システムのメンテナンス頻度の増加につながる可能性があります。適切なサンプルクリーンアップを行わなかった場合、システムの部品に影響し、ライナ交換、GC カラムのトリミング、注入口や MS イオン源のクリーニングが必要になります。これにより、スループットが低下します。また、大量のマトリックスの存在が結果の精度に影響を与えますが、これは分析が難しい農薬で顕著です。Captiva EMR カートリッジと Carbon S カートリッジを使用した EMR ミックスモードパススルークリーンアップは手順がシンプルで、サンプルマトリックスの除去およびターゲットの全体的な回収率と再現性の両方での向上が実証されています。図 5 に示すように、クリーンアップ後の紅茶抽出物では、フルスキャンデータ取り込みモードで採取した TIC 信号のアバンドランスが、クリーンアップ前の未処理抽出液より明らかに低下しています。

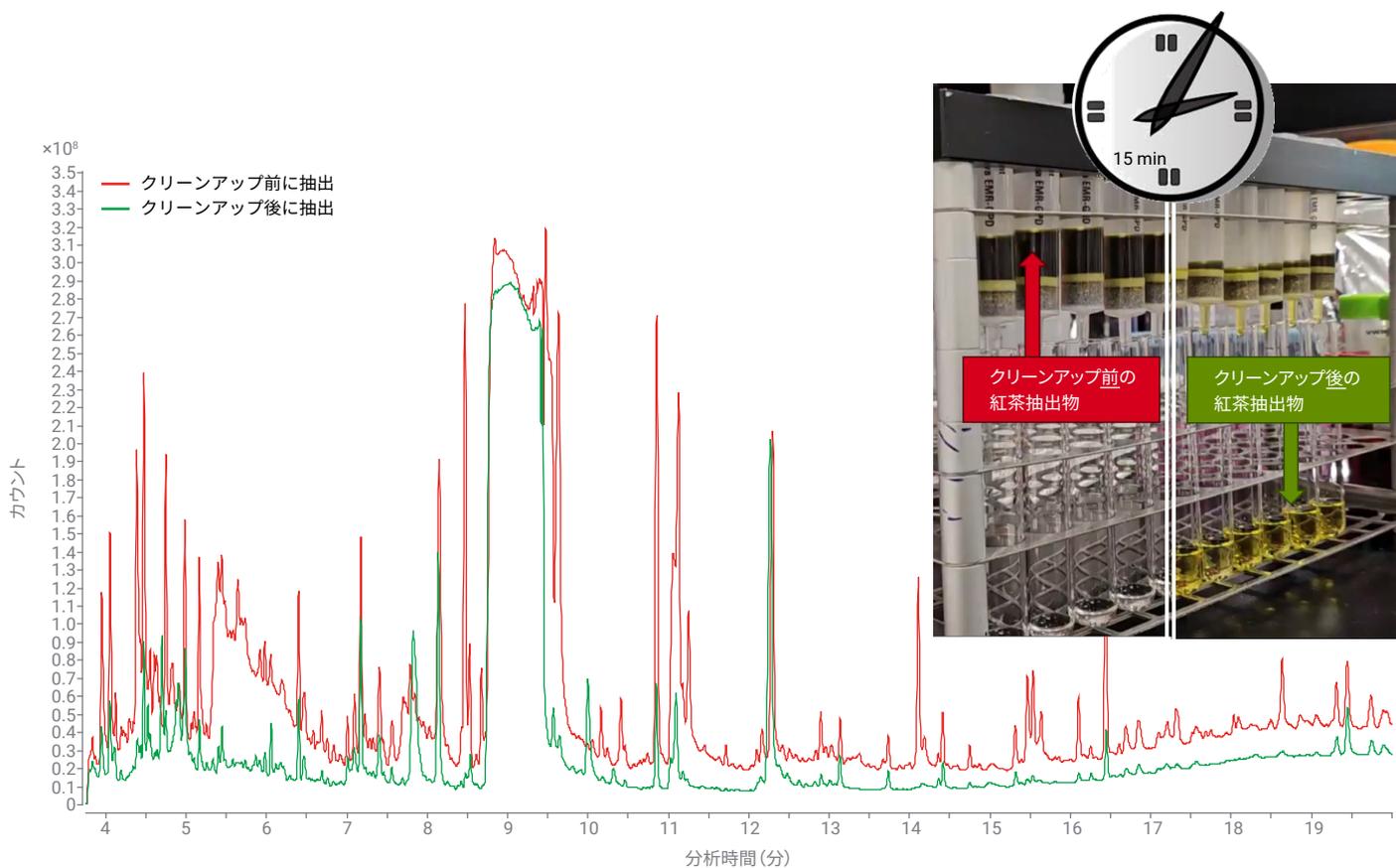


図 5. 紅茶抽出物のスキャン TIC。緑は Agilent Captiva-EMR でのクリーンアップ済みマトリックスサンプル、赤はクリーンアップなしのマトリックスサンプル

5994-4965JAJP で説明したとおり、フルスキャンデータ取り込みモードでのマトリックススクリーニングにより、イオン源へのマトリックス負荷量の評価が容易になります (図 5)。⁷ すべての MS イオン源に、どの時点であっても、最適な性能を維持できる物質量の限度があります。イオン源のマトリッ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には、フルスキャンモードでマトリックスを分析し、TIC を評価し、最適な GC/TQ 性能を保つことが不可欠です。HES 2.0 イオン源で性能を最大限に引き出すには、EM ゲインを 1 に設定して分析するとき、TIC フルスキャンアバンドンスを 7×10^7 カウント未満にすることを推奨します。図 5 に示すとおり、紅茶抽出物は複雑で、膨大に含まれるマトリックス成分が特徴です。適切なイオン源への負荷につながるマトリックスバックグラウンドの低減、選択性と感度の強化、ダイナミックレンジの拡大や、システムメンテナンスの頻度を減らして生産性のある稼働時間の増加を可能にするには、抽出物のクリーンアップが重要です。

GC 機器と消耗品

ミッドカラムバックフラッシュ：Agilent 8890 GC は、分析時間の短縮とカラムメンテナンス回数の低減を通じてサンプルスルーットの向上を実現する、使いやすいミッドカラムバックフラッシュ機能を備えています。

ミッドカラムバックフラッシュにより、沸点の高いマトリックス成分は短時間でカラムから溶出できますが、MS に溶出することはありません。ミッドカラムバックフラッシュでは、最後のターゲット成分がカラムを抜け、MS データがすべて収集された後にキャリアガスを逆流させる手法です。データの収集後、オープンをポストランモードで最終温度に保ちながら、カラム 1 に流れるキャリアガスをバックフラッシュさせます。高沸点成分はカラムの先端からスプリットベントラインへと溶出します。このバックフラッシュを実現するのが PUU です。PUU はティアーで、この例では 2 つの同一の 15 m カラムの間に挿入されます。分析中、8890 PSD からの少量のメイクアップキャリアガスで接続部をスイープしました。バックフラッシュ中は、PSD から送られるメイクアップガスの流量が大幅に増加し、カラム 1 では

逆流によって高沸点成分が一掃されます。同時に、カラム 2 にはガスが順方向に流れます。今回の構成では、バックフラッシュ時間は 1.5 分でした。Agilent 8890 GC システムでの PSD によるバックフラッシュの詳細については、アジレントアプリケーションノート 5994-0550JAJP⁸ をご覧ください。

図 6 は、紅茶マトリックスをキャリアオーバーさせることなくサイクル時間を短縮する際のバックフラッシュ手法の効果を示しています。サイクル時間は半分に短縮されました。また、長時間にわたりカラムを高い温度で空焼きする必要がありませんでした。バックフラッシュを使用することで、過剰なカラムブリードや高沸点のマトリックスが MSD に導入されなくなり、イオン源の汚染が軽減されます。

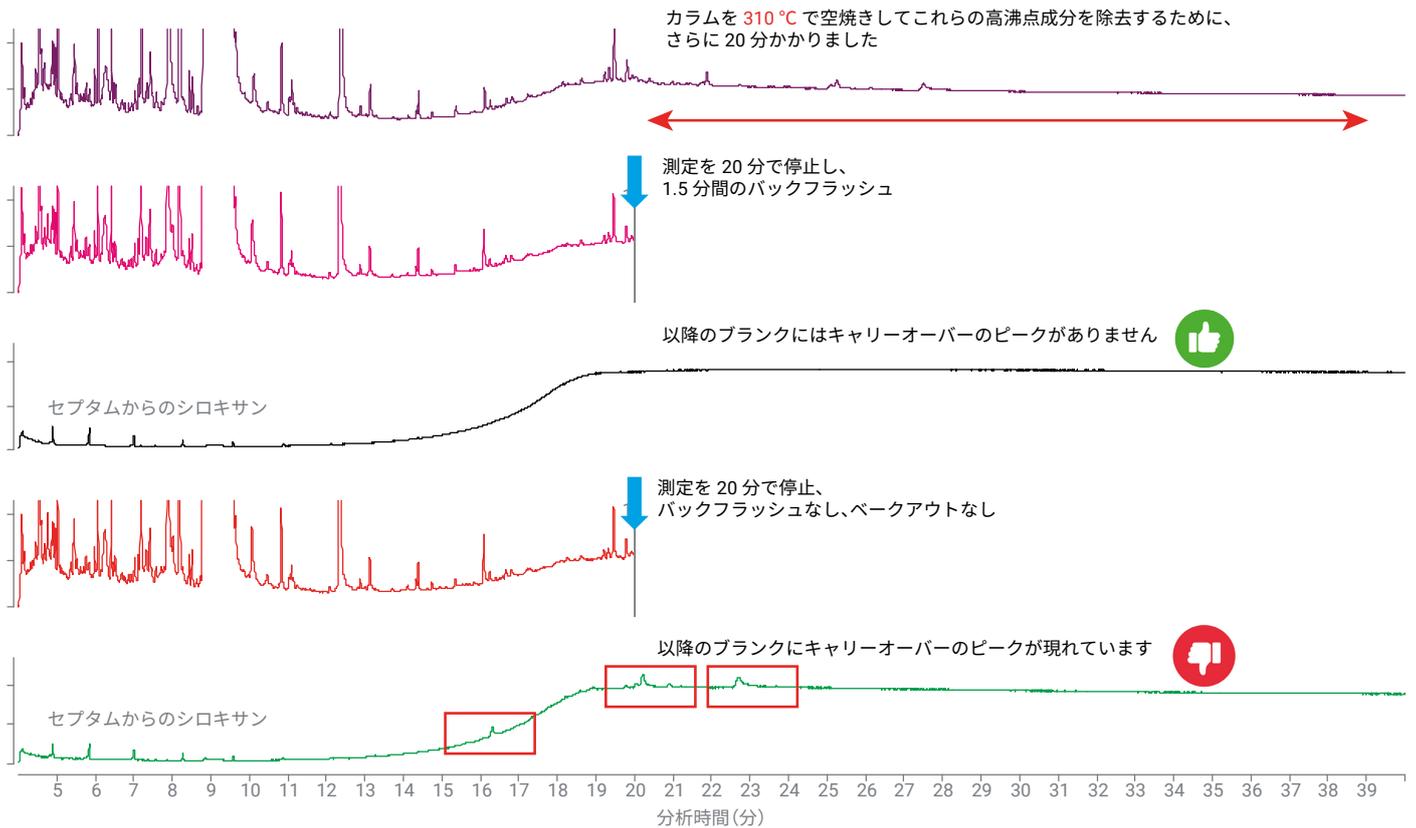


図 6. 紅茶抽出物に続いて機器ブランクを分析することにより得られた、カラムの空焼きを行った場合、バックフラッシュを行った場合、およびバックフラッシュも空焼きも行わなかった場合の TIC スキャンクロマトグラム

キャピラリフローテクノロジー (CFT) 接続を簡単にする新しいツールの導入により、バックフラッシュの設定プロセスが簡略化されました。このようなツールには、金メッキフレキシブルメタルフェラル (部品番号 G2855-28501)、キャピラリフローテクノロジーデバイスへのフレキシブルメタルフェラル用 GC カラム固定用ツール (部品番号 G3440-80227) があります (図 7)。

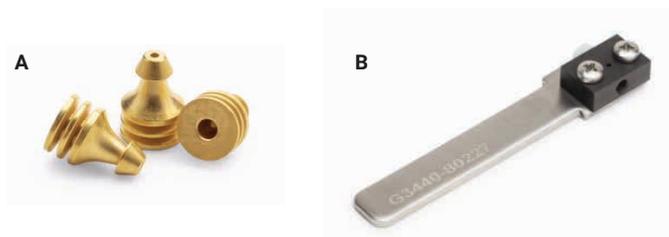


図 7. フレキシブルメタルフェラル (部品番号 G2855-28501) (A)、キャピラリフローテクノロジーデバイスへのフレキシブルメタルフェラル用 GC カラム固定ツール (部品番号 G3440-80227) (B)

また、GC/MS 用 MassHunter Acquisition 13.0 には、バックフラッシュの設定と確認のための直感的なガイドが用意されています。図 8 に、GC/MS 用 MassHunter Acquisition 13.0 の GC Method Editor にあるバックフラッシュの概要タブを示します。

8890 GC Links
[Help & Information](#)
[Browser Interface](#)

- ▼ ALS
 - Back Injector
 - Tray / Other
- ▼ Inlets
 - SSL - Front
 - MMI - Back
- Columns
- Oven
- Detectors
- Aux Heaters
- Events
- Signals
- ▼ GC Performance
 - Blank Evaluation
 - Detector Evaluation
- ▼ Configuration
 - Miscellaneous
 - Columns
 - Modules
 - ALS
- ▼ Backflush
 - Summary**
 - Post Run - Back
 - Readiness
 - GC Calculators

Back Inlet Flowpath

Backflush Techniques

Post-Column Backflush

Post-Column Details

Backflush Start Time:	20.00 min
Postrun Duration:	1.50 min
Oven Temperature:	310 °C
Restrictor Temperature:	310 °C
Void Volumes Backflushed:	10.0

Inlet Pressure

2 psi

Column Flow

-9.690 mL/min

Aux Pressure

67.779 psi

Column Flow

10.104 mL/min

Detector Pressure

MSD

図 8. GC/MS 用 Agilent MassHunter Acquisition 13.0 でのバックフラッシュのサマリー

11

GC 注入の最適化：GC/MS 分析を成功させるには、GC 注入口でサンプルを効率的に気化する必要があります。さまざまなサンプル導入技術が、熱に不安定な活性化化合物の維持を目標にしています。この実験では、コールドスプリットレス注入モードと溶媒ベント注入モードを評価しました。

図 9 の左側に示すとおり、紅茶抽出物の分析に溶媒ベントモードを使用すると、その後の分析にカフェインのキャリアオーバーが大量に見られました。カフェインのキャリアオーバーを減らすために、コールドスプリットレス注入モードを使用しました (図 9 右)。スプリットレスパージ時間を 3 分に増やすと、メソッド感度が向上し、ターゲットの分離ピーク形状は劣化しませんでした。

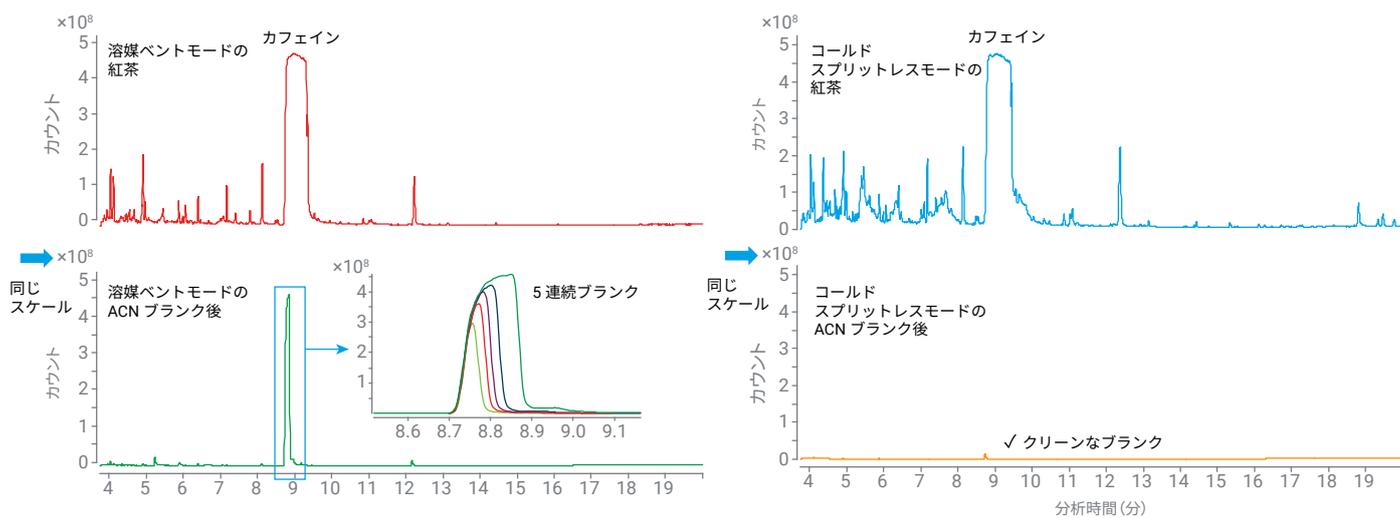


図 9. 紅茶の分析における注入の最適化：溶媒ベントモード (左) と比べ、コールドスプリットレス (右) ではカフェインのキャリアオーバーが減少しています。

HES 2.0 : 新しい電子イオン化 (EI) イオン源技術

新しい HES 2.0 EI イオン源を搭載した 7010D は、農薬の分析で、超微量濃度の検出を可能にする感度を実証しました。新しい HES 2.0 イオン源は、新しい双極 RF レンズを備えています。このレンズは、キャリアガスイオンをリダイレクトすることにより、システムの堅牢性を向上させ、前例のない感度をもたらします。

図 10 は、紅茶抽出物に含まれる濃度 0.01 ppb の一部の農薬の MRM クロマトグラムです。重ねて表示されたクロマトグラムは、7 回の繰り返し注入における再現性と、精度としてのレスポンス RSD% を示しています。付録の表 1 は分析されたすべての農薬の LOQ をまとめたものです。観測された LOQ は、ターゲットの 34% で最低 0.01 ppb、化合物の 74% で 0.1 ppb 以下、96% で 2 ppb 未満でした。パーセント単位で表した化合物の数と、対応する LOQ を図 11 にグラフ化しました。

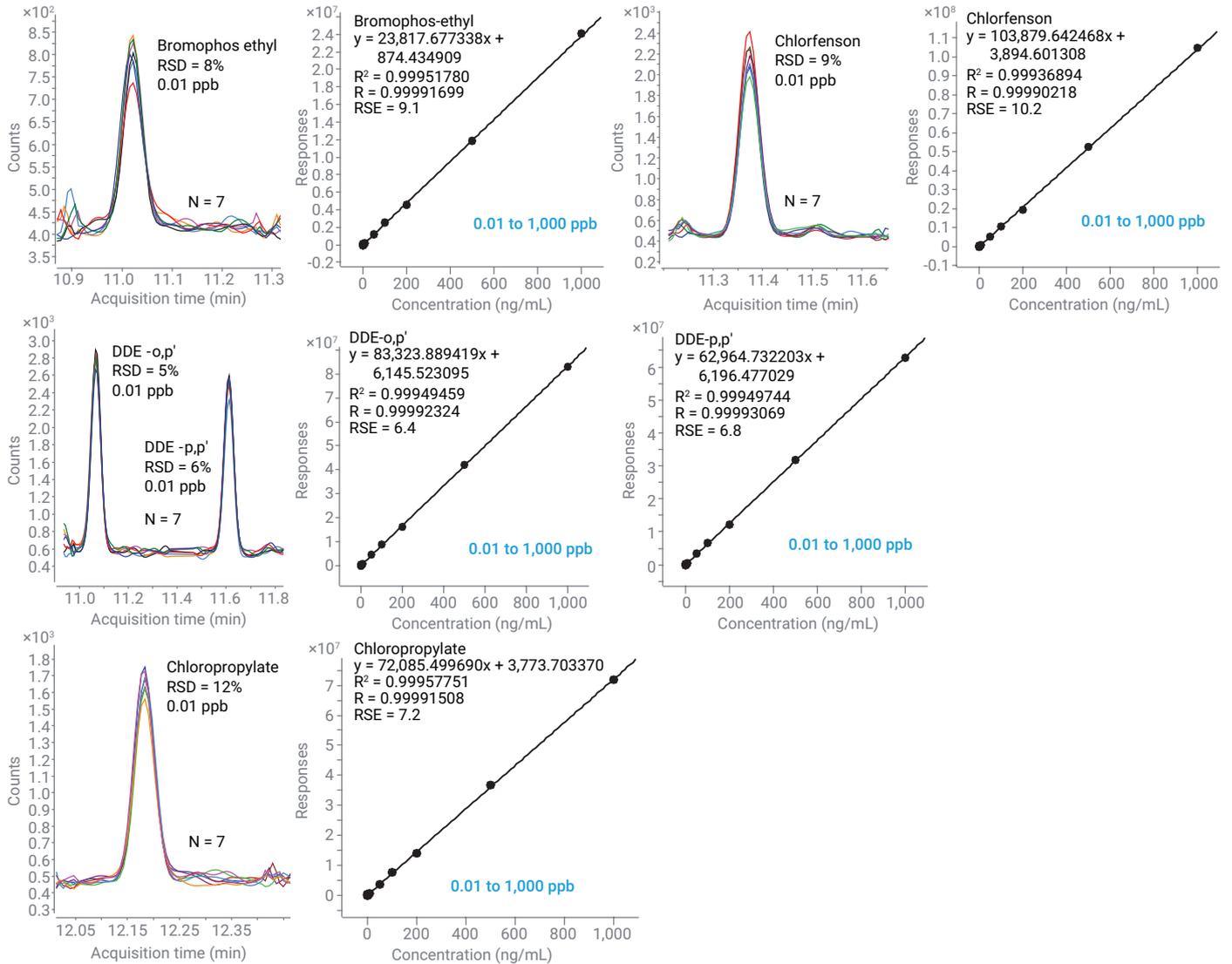


図 10. 紅茶抽出物に含まれる LOQ 0.01 ppb の農薬の一部を 7 回繰り返し注入した場合の MRM クロマトグラムとその検量線

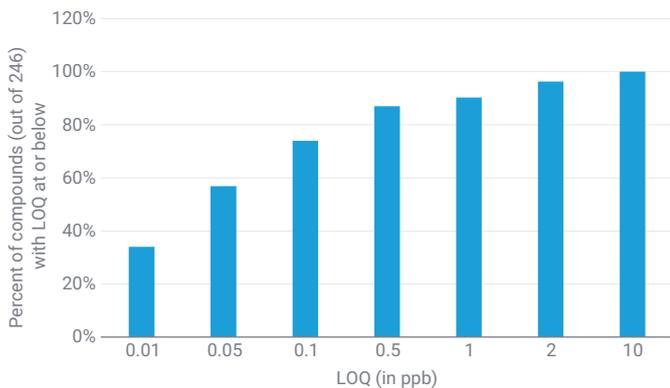


図 11. 紅茶抽出物中の化合物のパーセンテージと対応する LOQ レベル (単位は ppb)

また、図 10 は、紅茶抽出物のマトリックス適合キャリブレーション性能も示しています。図からは 0.01 ~ 1,000 ppb にわたる 5 桁のレンジで優れた直線性が維持されていることが分かります。すべての検量線を検査し、必要に応じて SANTE 11312/2021 ガイドラインに準拠するようにトリミングしました。² すべての化合物のキャリブレーション範囲と直線近似の品質に関する情報は付録の表 1 に記載します。すべてのターゲットで、 R^2 相関係数が 0.99 を超えました。検量線の品質を示す基準として、さらに RSE を用いました。RSE はあらゆる曲線適合タイプの評価で一貫性があるため、検量線の評価基準が向上します。⁹ この実験では、すべての化合物の検量線で RSE 値が 20 未満でした。

二次検量線近似を使用した化合物については、キャリブレーション範囲を狭めるために、直線検量線の曲線近似を使用できます。例えば、オキシフルオルフェンは、 $R^2 = 0.9995$ 、 $RSE = 14$ で二次検量線近似を使用し、0.01 ~ 1,000 ppb の 5 桁の範囲でキャリブレーションできます。また、 $R^2 = 0.9960$ 、 $RSE = 26$ にして、0.01 ~ 500 ppb の範囲で直線検量線近似を適用することもできます。検量線近似の選択では、RSE 値の低い方を選びました。

一部の農薬は、分析において、独自の課題があることが知られています。EURL Analytical Observation Report¹⁰ で述べられているとおり、キャプタンとフォルペットは LC/TQ に適さず、溶液中と GC 注入口の両方で分解しやすいため、分析が特に困難な農薬に数えられます。図 12 は、LOQ 2 ppb のキャプタンと 0.5 ppb のフォルペットを優れた精度で定量できたことを示しています。キャプタンとフォルペットの分析で高い回収率と精度を達成するには、希釈したばかりの標準、サンプル抽出物の酸性化、コールドスプリットレス注入での注入条件の最適化が重要でした。合成ピレスロイドであるデルタメトリンも、クロマトグラフィー分析の最後に溶出し、GC/MS 分析が困難なことで知られています。¹¹ 図 12 に示すとおり、開発されたメソッドを用いて、デルタメトリンを 0.5 ppb まで確実に定量できました。図 12 に示されている化合物には、このほか、有機塩素系農薬、アルドリノ、ディルドリン、エンドリンに加えて、特に広く使用されている 2 種類の多目的ピレスロイド、シベルメトリンとシフルトリンがあります。これらも広いダイナミックレンジにわたり、高い精度と優れた直線性で定量されています。

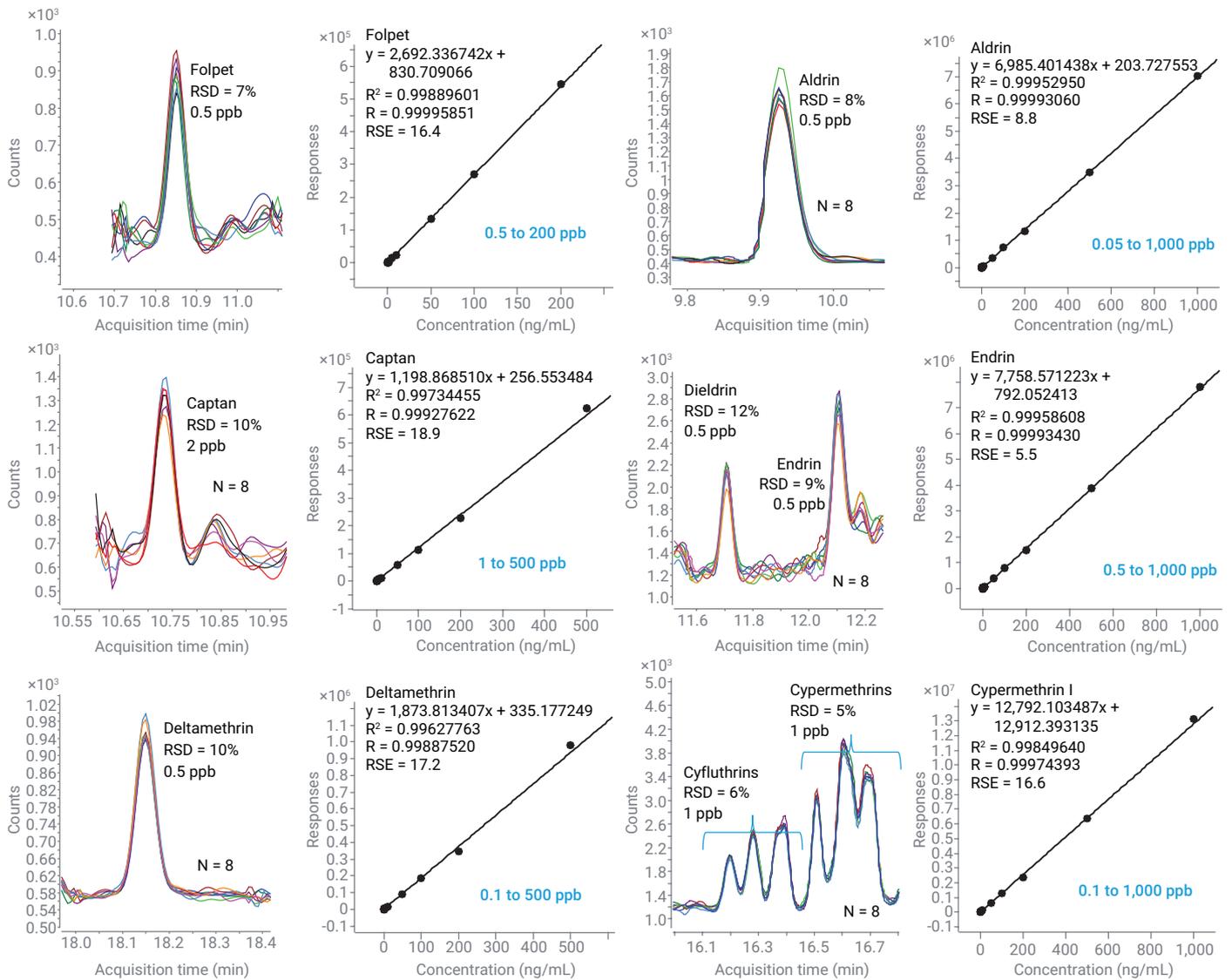


図 12. 分析困難な農薬の一部を 8 回繰り返し注入した場合の MRM クロマトグラム。LOQ レベルとその検量線が含まれています。

回収率と精度

包括的なワークフローソリューションを検証し、マトリックスクリーンアップの強化が農薬回収に悪影響を及ぼさないことを確認するために、回収率と精度の評価を目的とした実験を行いました。実験には、乾燥紅茶中の濃度 2 種類 (10 および 50 ng/g) を選択しましたが、希釈係数が 5 倍であるため、最終的な抽出物の濃度は 2 および 10 ppb となりました。図 13 は、紅茶中で 10 および 50 ng/g の分析対象物の結果です。平面化合物や不安定化合物など一般には問題のある農薬を含め、大半の農薬で回収率が許容範囲内であったことを示しています。

信頼できる耐久性とスループットの最大化

分析の耐久性を実証するため、2 ppb の農薬をスパイクした、分析困難な紅茶抽出物を分析しました。分析レスポンスの面積を 800 回の連続注入にわたってモニタリングしました。内部標準 (ISTD) で正規化された分析レスポンスは、176 種類の化合物に対して 400 時間余り連続で行われた 800 回にわたる注入の間、RSD < 20 % と安定していました。図 14 は、60 種類の化合物のレスポンスを、ISTD 別、および個々の分析対象物に対する平均レスポンス別に正規化して表したものです。

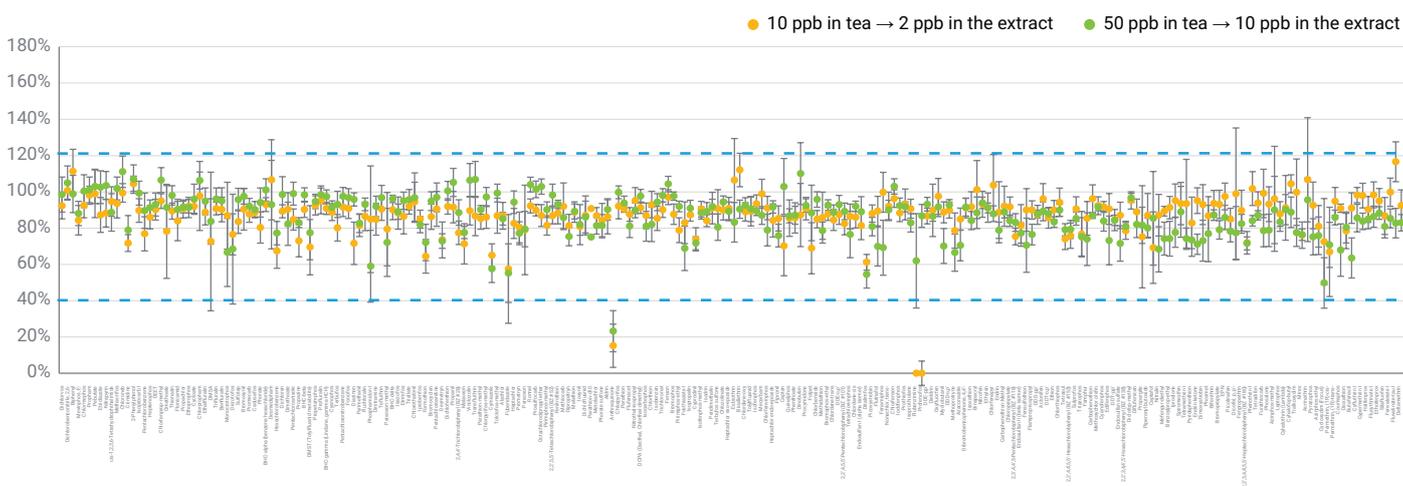


図 13. 全 244 種類の農薬について、10 ppb と 50 ppb での紅茶中の農薬回収率を示したグラフ

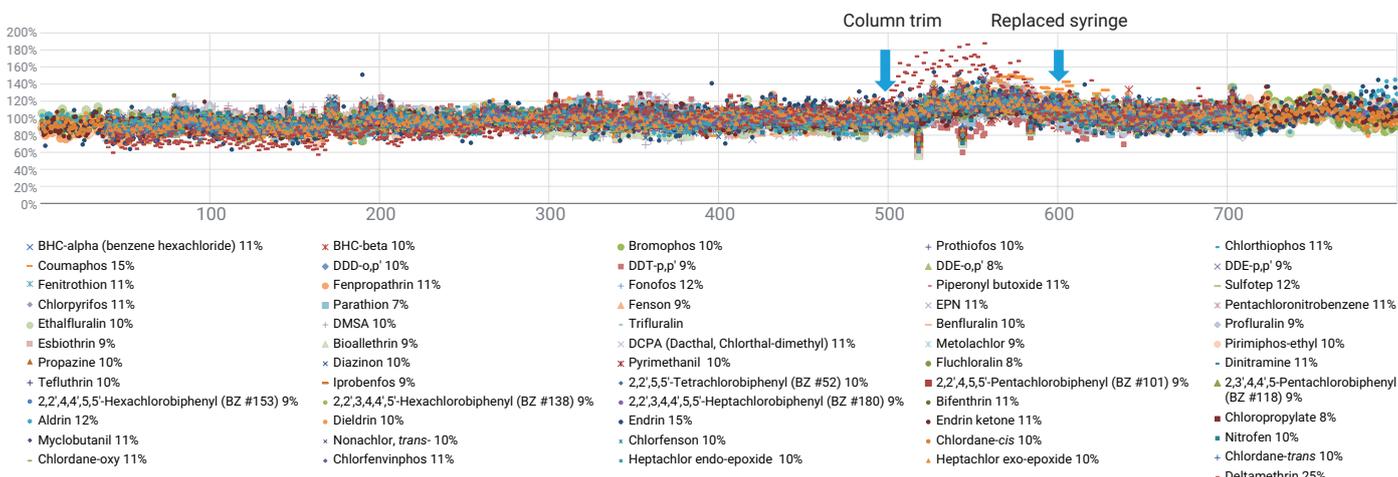


図 14. 紅茶抽出物に 2 ppb でスパイクした農薬のピーク面積の安定性。ISTD と平均レスポンスによる正規化済み。Agilent 8890 GC および 7010D GC/TQ システムで 800 回余り連続注入

このグラフから、17日間連続で行われた実験の最初から最後まで分析対象物のレスポンスは安定しており、80～120%の範囲内であったことが分かります。ターゲットレスポンスそれぞれのRSDは図14の凡例に示されていますが、そのほとんどが12%未満です。ピーク面積に関する絶対レスポンスも、この耐久性実験の間、常に一定でした。例えば、800回にわたる連続注入でのピーク面積のRSDは、溶出の早いβ-BHCで9%、溶出の遅いクマホスで16%、その中間のフェンソンで10%でした。

この堅牢性実験中に実行したメンテナンスは、注入100回ごとのセプタムとライナの交換でした。ミッドカラムバックフラッシュ構成での、温度設定が可能なMMI注入口の使用により、注入口ライナとセプタムは4分以内に交換が可能で、これによりワークフローの生産性が大きく高まりました。

500回の注入後、GCカラムヘッドを2インチ、トリミングしました。バックフラッシュの使用により、複雑な紅茶抽出物の分析で、カラムヘッドのメンテナンスが必要になるまでの注入回数を大幅に増やすことができました。GC注入口メンテナンスと同様、カラムのトリミングも短時間（5～10分）で効率よく行うことができました。ミッドカラム構成と温度設定が可能なMMIの併用により、MSクールダウンやベントは必要ありませんでした。

図14にあるとおり、この耐久性実験では、注入を600回行った後でオートインジェクタシリンジを交換しましたが、1つのシリンジで行われた注入の回数は合計1,000回でした。シリンジ交換の決定を後押ししたのは、ターゲットレスポンスとISTDレスポンスのばらつきが大きくなったことに由来する測定精度の低下でした。交換は、7693A ALSのユーザーマニュアルに従って行われました。¹²シリンジの交換後、測定の精度は元に戻りました。このため、図14のグラフは、注入500回と600回の間でレスポンスのばらつきの増加を示しています。この影響は特にデルタメトリンで顕著で、低い濃度で高い精度を得るための課題と言えるかもしれません。困難なサンプルを分析するときに、キャリアオーバーを最小限に抑え、精度を確保するには、シリンジニードルサポートフットの洗浄も、検討すべきオートインジェクタメンテナンス手順の1つです。

注目すべきは、キャリアレーションの評価、精度と回収率の調査を含め、注入1,000回にわたる実験中にGC注入口やMSイオン源のクリーニングをする必要がなかったことです。

この実験で示された非常に優れたメソッド耐久性の達成要因は次のとおりです。

- このアプリケーションノートともう1つのアプリケーションノート⁷に概説されている、農薬分析を成功させるための重要な手法に従ったこと
- 効果的なサンプル前処理とクリーンアップを行ったこと
- 8890および7010D GC/TQシステムで、最先端のGCおよびMS技術を使用したこと

GC/TQ インテリジェンスと新しいソフトウェア機能

GC/MS用MassHunter Acquisition 13.0のアーリーメンテナンスフィードバック機能を使用した耐久性実験を通じて、GC/TQシステムの状態やステータスを継続的に監視しました。図15AはMSの健全性ステータスのスクリーンショットで、最後に行ったチューニングでのエレクトロンマルチプライア（EM）電圧、フィラメントの使用期間、ポンプのメンテナンススケジュール、最後にイオン源をクリーニングしてからの期間が表示されています。このダッシュボードによって、ユーザーは必須のメンテナンス作業を日々追跡し、メンテナンスが遅れないように気付くことができます。ダッシュボードビューに加えて、7010D GC/TQシステムに内蔵されたインテリジェント機能により、チューニング関連のパラメータを経時的にプロットし、EIイオン源の健全性と性能を追跡することができます。EM電圧のプロットを図15Bに示します。ルーチンのチューニングチェックは、キーワードを用いてシーケンステーブルに組み込むことができます。これはEMゲイン曲線の更新が必要な時期を知らせるのに役立ちます。これにより、チューニングパラメータやイオン比を変更せずに、EM電圧を調整して安定したレスポンスを維持できるようになります。これはMSチューニングやメソッドキャリアレーションの有効性の確保につながります。

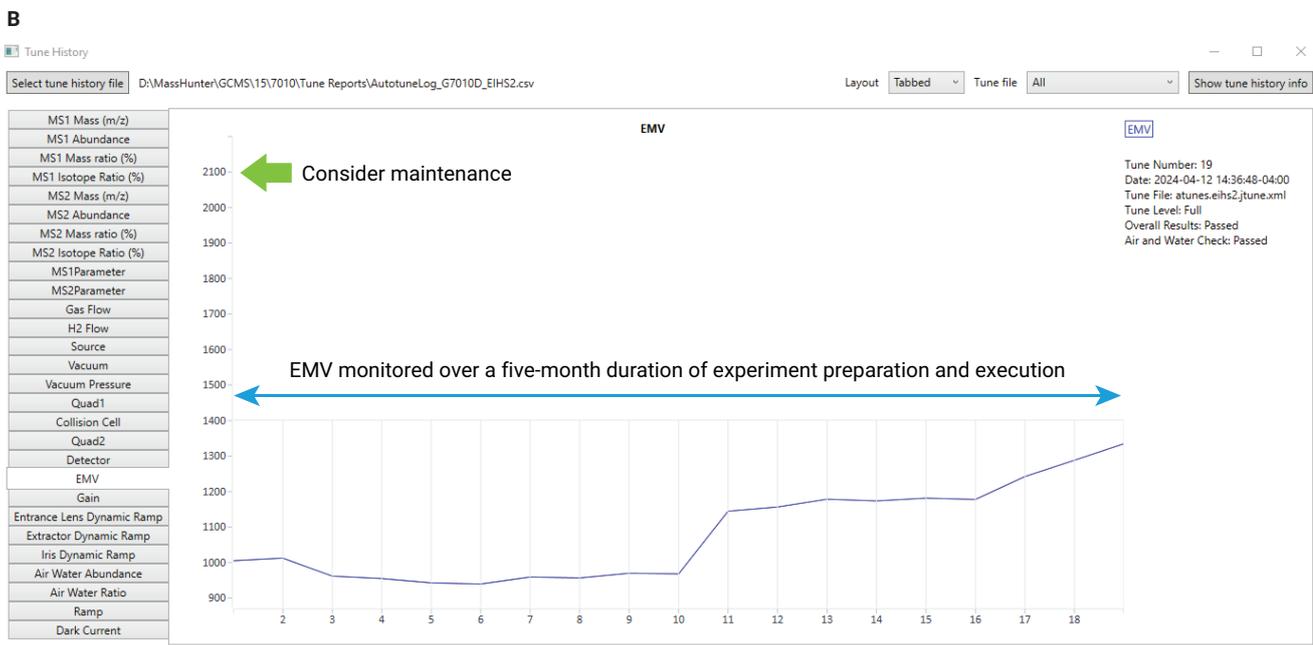
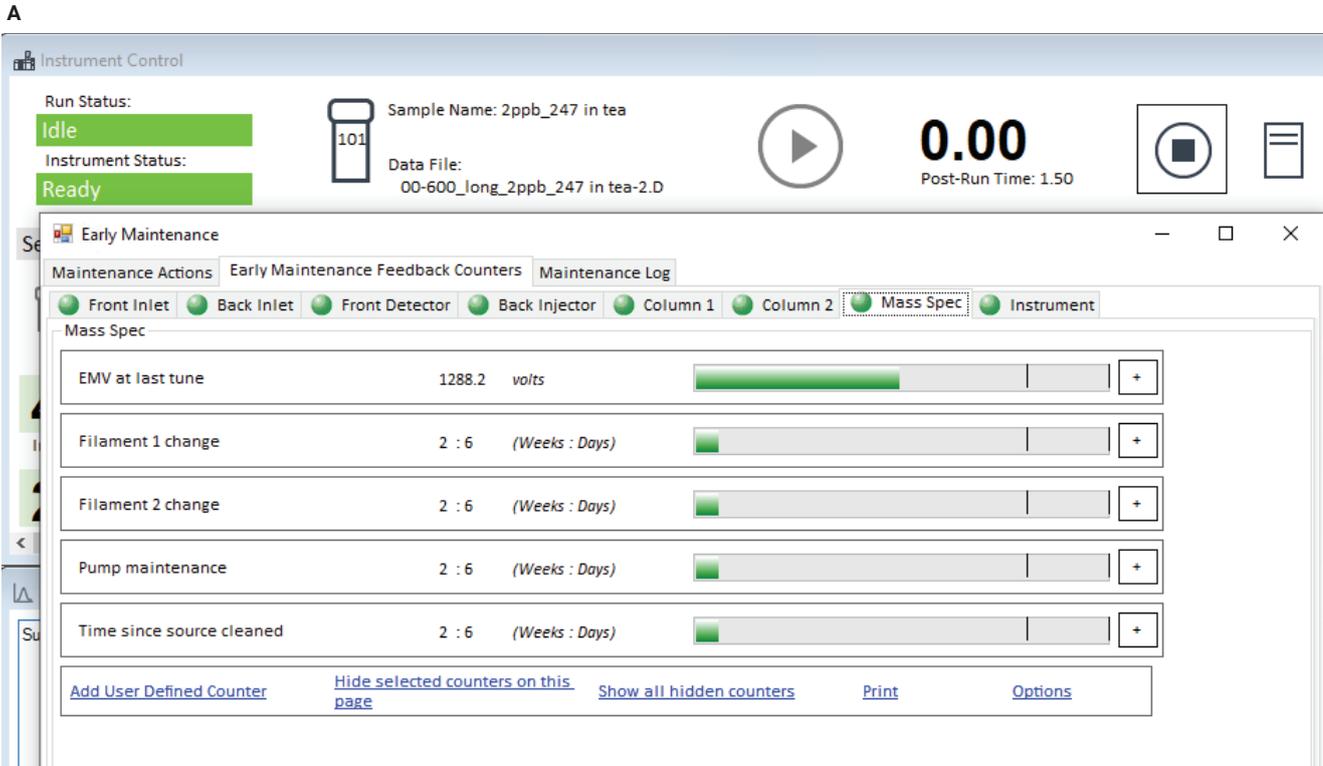


図 15. GC/MS用 Agilent MassHunter Acquisition 13.0 に表示された GC/TQ のアーリーメンテナンスダッシュボード (A) とチューニング履歴用 EM 電圧のプロット (B)

結論

このアプリケーションノートでは、新しい 7010D GC/TQ を用いて、紅茶に含まれる農薬を分析するためのワークフローソリューションを提示しました。このソリューションは微量濃度の残留農薬 246 種類を定量でき、LOQ はターゲットの 34 % で最低 0.01 ppb、74 % で 0.1 ppb 以下、96 % で 2 ppb 未満でした。マトリックス適合キャリブレーションは、複雑な紅茶抽出物において、0.01 ~ 1,000 ppb にわたる最大 5 桁の広いダイナミックレンジで優れた精度を実現しました。メソッドの耐久性は、2 ppb でスパイクされた紅茶抽出物を 17 日間、800 回にわたり連続分析しても、良好な精度 (176 種類の化合物について RSD < 20 %) が維持されたことで実証されました。堅牢なワークフローのために重要となる構成要素は、効率的なサンプル前処理とクリーンアップの組み合わせ、Agilent 8890 GC ハードウェア、機能、および GC 消耗品、HES 2.0 を使った新しい EI イオン源技術、そして内蔵の GC/TQ インテリジェンスと新しいソフトウェア機能です。

参考文献

1. Mehri, A.; Taleb, R.; Elaridi, J.; Hassan, H. F. Analytical Methods Used to Determine Pesticide Residues in Tea: A Systematic Review. *Appl. Food Res.* **2022**, 2(1), 100131.
2. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. *SANTE* 11312/2021, **2021**.
3. Tolerances and Exemptions for Pesticide Chemical Residues in Food. Title 40 U.S. Code of Federal Regulations, US EPA.
4. Lozano, A.; Rajski, L.; Belmonte-Valles N.; Uclés, A.; Uclés, S.; Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A. Pesticide Analysis in Teas and Chamomile by Liquid Chromatography and Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry Using a Modified QuEChERS Method: Validation and Pilot Survey in Real Samples. *J. Chrom. A* **2012**, 1268, 109-122.
5. The Agilent MassHunter Pesticide and Environmental Pollutants MRM Database (P&EP 4.0). G9250AA. <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1007946>
6. 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
7. GC/MS/MS を用いた食品中残留農薬多成分一斉分析において最大限の性能を引き出すための 5 つの方法. Agilent Technologies application note, 5994-4965JAJP, **2022**.
8. PSD を用いた Agilent 8890 GC システムによるバックフラッシュ. Agilent Technologies application note, publication number 5994-0550JAJP, **2018**.
9. Burrows, R. Parr, R. Evaluating the Goodness of Instrument Calibration for Chromatography Procedures. *LCGC Supplements Special Issues* **2020** 11-01-20, 38(11), 35–38.
10. EURL-SRM – Analytical Observation Report. Quantification of Residues of Folpet and Captan in QuEChERS Extracts Version 3.1 (last update: 06.04.17).
11. Kim, L.; Baek, S.; Son, K.; Kim, E.; Noh, H. H.; Kim, D.; Oh, M.; Moon, B.; Ro, J.-H. Optimization of a Simplified and Effective Analytical Method of Pesticide Residues in Mealworms (*Tenebrio molitor* Larvae) Combined with GC–MS/MS and LC–MS/MS. *Mol.* **2020**, 25(15), 3518.
12. Agilent 7693A Automatic Liquid Sampler. Installation, Operation and Maintenance. Agilent Technologies, **2023**.

付録の表 1. 紅茶に含まれる 246 種類の農薬に対するキャリブレーション性能。Agilent 超高感度イオン源 (HES) 2.0 を搭載した Agilent 7010D GC/TQ を使用

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
メタミドホス	4.520	141.0 -> 64.0	0.1	-	1,000	直線	0.9994	7.5
ジクロロボス	4.643	184.9 -> 93.0	0.05	-	1,000	直線	0.9988	11.2
ジクロロベンゾニトリル、2,6-	5.210	171.0 -> 100.0	0.01	-	1,000	直線	0.9990	10.4
ピフェニル	5.390	154.1 -> 153.1	0.5	-	1,000	二次	0.9991	11.8
メピンホス、E-	5.578	127.0 -> 94.9	0.5	-	1,000	直線	0.9994	7.9
アセフェート	5.679	136.0 -> 94.0	5	-	1,000	二次	0.9990	8.1
加味糸	5.687	153.9 -> 121.1	0.5	-	1,000	直線	0.9979	5.0
プロファミ	5.740	178.9 -> 137.1	1	-	1,000	直線	0.9986	9.6
ペプレート	5.774	128.0 -> 57.1	0.5	-	1,000	直線	0.9983	6.6
エトリジアゾール	5.798	213.1 -> 185.0	0.1	-	500	直線	0.9986	10.7
ニトラピリン	5.804	194.0 -> 158.0	0.05	-	1,000	二次	0.9994	8.7
cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド	5.956	151.1 -> 80.0	0.1	-	1,000	直線	0.9994	6.1
メタクリホス	6.027	207.9 -> 180.1	0.05	-	1,000	二次	0.9996	11.4
クロロネブ	6.110	191.0 -> 113.0	0.01	-	1,000	直線	0.9995	8.2
クリミジン	6.212	170.9 -> 142.1	0.1	-	1,000	直線	0.9994	10.4
2-フェニルフェノール	6.213	169.1 -> 115.1	0.5	-	1,000	直線	0.9995	5.6
イソプロカルブ I	6.295	136.0 -> 121.1	0.5	-	1,000	直線	0.9994	9.3
ペンタクロロベンゼン	6.311	251.9 -> 217.0	0.01	-	1,000	直線	0.9984	11.4
ヘプテノホス	6.585	124.0 -> 89.0	0.01	-	500	直線	0.9990	12.5
DEET	6.600	191.0 -> 190.0	0.5	-	1,000	直線	0.9981	11.5
クロルフェンプロップメチル	6.696	165.0 -> 102.0	0.01	-	1,000	直線	0.9989	14.0
オメトエート	6.773	110.0 -> 47.0	0.1	-	1,000	二次	0.9997	8.8
チオナジン	6.781	143.0 -> 79.0	0.1	-	1,000	二次	0.9998	9.5
フロニカミド	6.859	173.9 -> 68.9	0.01	-	1,000	直線	0.9994	11.5
プロバクロール	6.865	176.1 -> 57.1	0.05	-	1,000	二次	0.9997	8.5
エトプロホス	6.996	157.9 -> 97.0	0.1	-	1,000	二次	0.9997	8.2
シクロエート	7.017	154.1 -> 83.1	0.05	-	1,000	直線	0.9991	16.2
クロルプロファミ	7.080	171.0 -> 127.1	0.05	-	500	直線	0.9993	13.7
エタルフルラリン	7.109	275.9 -> 202.1	0.05	-	1,000	二次	0.9997	11.4
DMSA	7.169	200.0 -> 108.0	2	-	1,000	二次	0.9963	17.5
トリフルラリン	7.217	306.1 -> 264.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	11.8
ベンフルラリン	7.251	292.0 -> 264.0	0.1	-	1,000	二次	0.9996	12.0
モノクロトホス	7.258	192.0 -> 127.0	0.1	-	1,000	二次	0.9998	7.4
ジクロトホス	7.264	193.0 -> 127.1	0.5	-	1,000	二次	0.9998	10.1
スルホテップ	7.349	321.8 -> 201.9	0.05	-	1,000	二次	0.9997	10.4
プロモキシニル	7.395	276.8 -> 88.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	7.1
プロメカルブ	7.399	135.1 -> 115.1	2	-	1,000	直線	0.9967	16.1
カズサホス	7.405	158.8 -> 97.0	0.01	-	1,000	二次	0.9997	13.1
ホレート	7.475	121.0 -> 47.0	0.5	-	1,000	直線	0.9983	11.1
α-BHC (ベンゼンヘキサクロリド)	7.609	218.9 -> 183.0	0.01	-	1,000	二次	0.9998	9.9
デスメディファミ	7.690	181.0 -> 122.0	2	-	1,000	直線	0.9985	11.8
ヘキサクロロベンゼン	7.741	283.8 -> 213.9	0.01	-	1,000	二次	0.9996	10.7
ジクロラン	7.771	160.1 -> 124.1	0.01	-	1,000	直線	0.9996	6.7
ジメトエート	7.781	87.0 -> 46.0	0.01	-	1,000	直線	0.9997	11.8
ペンタクロロアニソール	7.797	279.9 -> 236.8	0.05	-	1,000	直線	0.9993	8.0

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
プロバジン	7.933	229.1 -> 58.1	0.01	-	1,000	直線	0.9988	13.5
β-BHC	8.010	218.9 -> 183.1	0.01	-	1,000	直線	0.9994	12.2
DMST (トリルフルアニド代謝物)	8.032	214.0 -> 106.0	2	-	1,000	二次	0.9954	17.7
プロベタンホス	8.079	138.0 -> 64.0	0.1	-	1,000	直線	0.9988	6.9
プロフルラリン	8.087	318.1 -> 199.1	0.05	-	1,000	二次	0.9997	12.7
BHC-γ (リンデン、γ HCH)	8.119	216.9 -> 181.0	0.01	-	1,000	直線	0.9981	15.6
シアンホス	8.135	242.9 -> 109.0	0.05	-	1,000	直線	0.9993	12.8
テルブホス	8.137	230.9 -> 129.0	0.1	-	1,000	直線	0.9994	12.5
ベンタクロロニトロベンゼン	8.195	141.9 -> 106.9	0.01	-	1,000	二次	0.9996	9.4
ホノホス	8.223	246.1 -> 109.0	0.01	-	500	直線	0.9981	11.9
ダイアジノン	8.264	137.1 -> 84.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	17.0
ピリメタニル	8.269	198.0 -> 118.1	0.01	-	500	直線	0.9990	12.6
フルクロラリン	8.299	325.8 -> 62.9	0.05	-	500	二次	0.9995	13.5
ホスファミドン I	8.339	127.0 -> 95.0	0.5	-	500	直線	0.9981	17.4
ジニトロアミン	8.382	260.7 -> 241.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	11.6
テフルトリン	8.400	177.1 -> 127.1	0.01	-	1,000	直線	0.9986	16.0
パラオキソン-メチル	8.411	229.9 -> 106.1	0.05	-	500	直線	0.9947	18.3
δ-BHC	8.489	219.0 -> 183.1	0.5	-	1,000	二次	0.9998	16.5
イサゾホス	8.504	256.9 -> 162.0	0.01	-	1,000	二次	0.9997	13.8
エトリムホス	8.523	292.0 -> 153.1	0.01	-	500	直線	0.9985	16.7
トリアラート	8.540	268.0 -> 184.1	0.05	-	1,000	直線	0.9995	10.8
クロロタロニル	8.568	265.9 -> 168.0	0.1	-	500	二次	0.9971	10.7
イプロベンホス	8.673	203.9 -> 91.0	0.01	-	1,000	直線	0.9986	13.9
ホルモチオン	8.763	124.9 -> 47.0	0.1	-	1,000	二次	0.9997	16.0
プロモシクレン	8.764	271.8 -> 236.9	0.1	-	1,000	直線	0.9996	8.6
ベンタクロロアニリン	8.897	158.0 -> 123.0	0.5	-	1,000	直線	0.9986	14.7
デスメトリン	8.916	213.0 -> 58.1	0.05	-	1,000	直線	0.9972	11.7
ジクロフェンチオン	8.961	279.0 -> 223.0	0.01	-	500	直線	0.9975	11.4
プロバニル	8.980	161.0 -> 99.0	0.01	-	1,000	直線	0.9983	16.8
2,4,4'-トリクロロビフェニル (BZ #28)	9.030	256.0 -> 186.0	0.05	-	1,000	直線	0.9981	11.7
マラオキソン	9.103	126.9 -> 99.0	2	-	1,000	二次	0.9989	15.0
ピンクロゾリン	9.128	187.0 -> 124.0	0.05	-	1,000	直線	0.9962	15.8
トランスフルトリン	9.129	163.1 -> 143.1	0.1	-	1,000	直線	0.9972	14.3
バラチオンメチル	9.151	262.9 -> 109.0	0.5	-	500	二次	0.9991	18.2
クロルピリホスメチル	9.151	288.0 -> 93.0	0.05	-	1,000	二次	0.9995	12.0
シミアゾール	9.213	218.0 -> 144.1	2	-	1,000	直線	0.9986	12.3
トルクロホスメチル	9.242	267.0 -> 93.0	0.5	-	1,000	直線	0.9987	12.8
アラクロール	9.280	237.0 -> 160.1	1	-	1,000	直線	0.9969	12.2
フベリダゾール	9.306	184.0 -> 156.2	5	-	500	直線	0.9921	19.5
ヘアタクロル	9.330	271.7 -> 236.9	0.1	-	200	直線	0.9990	15.4
プロメトリン	9.339	241.0 -> 58.2	5	-	200	二次	0.9967	19.4
バラオキソン	9.383	148.9 -> 119.0	50	-	1,000	二次	0.9982	11.3
ロンネル	9.411	286.9 -> 272.0	1	-	1,000	直線	0.9989	11.7
プロスルホカルブ	9.424	251.0 -> 128.2	0.1	-	1,000	二次	0.9995	14.9
オクタクロロジプロピルエーテル	9.431	129.9 -> 94.9	0.5	-	1,000	二次	0.9996	10.0
ピリミホスメチル	9.610	290.0 -> 125.0	0.01	-	1,000	二次	0.9996	9.3

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル (BZ #52)	9.617	289.9 -> 219.9	0.01	-	1,000	直線	0.9997	11.9
フェントロチオン	9.622	125.1 -> 47.0	0.01	-	1,000	直線	0.9994	11.3
メチオカルブ	9.628	168.0 -> 109.1	2	-	1,000	二次	0.9998	11.3
ジプロベトリン	9.748	255.1 -> 222.1	0.01	-	500	直線	0.9982	13.5
マラチオン	9.759	172.9 -> 99.0	0.01	-	1,000	二次	0.9997	12.1
イオキシニル	9.780	370.8 -> 117.0	0.05	-	1,000	直線	0.9982	12.2
ジクロフルアニド	9.785	167.0 -> 97.0	1	-	500	二次	0.9991	13.8
メトラクロール	9.913	238.0 -> 162.2	0.01	-	1,000	直線	0.9993	12.5
ホレートスルホン	9.914	199.0 -> 97.0	0.1	-	500	直線	0.9975	11.7
アルドリン	9.932	254.9 -> 220.0	0.05	-	1,000	直線	0.9995	8.8
アントラキノ	9.941	208.0 -> 152.2	0.05	-	1,000	直線	0.9990	19.1
クロルピリホス	9.968	313.8 -> 257.8	0.05	-	1,000	直線	0.9994	11.7
バラチオン	9.983	291.0 -> 109.0	0.01	-	1,000	直線	0.9985	15.2
フルフェナセット	10.004	151.0 -> 95.0	0.5	-	1,000	直線	0.9994	11.9
ニトロタールイソプロピル	10.057	254.0 -> 212.0	0.5	-	500	直線	0.9967	16.3
DCPA (ダクタール、クロルタールジメチル)	10.068	298.9 -> 221.0	0.01	-	1,000	直線	0.9993	14.1
イソカルボホス	10.114	136.0 -> 69.0	0.5	-	1,000	直線	0.9985	13.1
クロルチオン	10.156	125.1 -> 47.1	0.05	-	1,000	二次	0.9995	14.7
イソベンザン	10.186	274.7 -> 240.0	0.1	-	1,000	直線	0.9992	11.2
トリクロロナート	10.199	296.8 -> 268.9	0.01	-	1,000	直線	0.9987	14.5
フェンゾン	10.210	141.0 -> 77.1	0.01	-	1,000	直線	0.9996	6.7
プロモホス	10.294	330.9 -> 315.9	0.01	-	1,000	直線	0.9986	15.8
ピリミホスエチル	10.294	318.1 -> 166.1	0.05	-	1,000	直線	0.9977	14.8
ホスチアゼートI	10.299	195.0 -> 103.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	12.1
イソプロパリン	10.350	280.1 -> 238.1	0.01	-	500	直線	0.9975	16.4
シプロジニル	10.413	225.2 -> 224.3	0.05	-	1,000	直線	0.9990	14.4
イソフェンホス-メチル	10.420	199.0 -> 121.0	0.01	-	1,000	二次	0.9995	9.9
イソドリン	10.442	193.0 -> 123.0	0.05	-	1,000	直線	0.9985	10.9
ベンジメタリン	10.522	251.8 -> 162.2	0.05	-	1,000	二次	0.9995	11.5
テルブホススルホン	10.573	264.0 -> 199.0	0.05	-	1,000	二次	0.9996	8.7
クロソリナート	10.586	186.0 -> 109.0	0.1	-	1,000	二次	0.9995	8.6
ヘブタクロル-exo-エポキシド	10.616	354.8 -> 264.9	0.01	-	1,000	直線	0.9993	15.3
エスピオトリン	10.622	123.0 -> 93.0	2	-	1,000	直線	0.9975	15.2
ピオアレスリン	10.629	123.0 -> 81.0	2	-	1,000	直線	0.9924	12.2
クロルデン-oxy	10.629	114.9 -> 51.1	0.5	-	1,000	直線	0.9996	3.8
トリルフルアニド	10.639	238.0 -> 137.0	0.05	-	1,000	二次	0.9996	14.6
イソフェンホス	10.674	212.9 -> 121.1	0.01	-	1,000	二次	0.9994	10.7
メカルバム	10.675	130.9 -> 86.0	0.5	-	1,000	二次	0.9992	13.0
クロルフェンビンホス	10.679	266.9 -> 159.0	0.01	-	200	直線	0.9986	11.0
ヘブタクロル-endo-エポキシド	10.683	135.0 -> 99.0	0.5	-	1,000	直線	0.9993	6.6
フィプロニル	10.698	366.8 -> 212.8	0.05	-	1,000	二次	0.9997	8.8
キャプタン	10.738	149.0 -> 70.0	1	-	500	直線	0.9973	18.9
キナルホス	10.738	298.0 -> 156.0	0.01	-	500	二次	0.9992	17.6
フェントアート	10.741	274.0 -> 125.0	0.01	-	1,000	二次	0.9988	8.1
ジノプトン	10.743	211.0 -> 163.0	0.5	-	1,000	二次	0.9999	9.0
プロシミドン	10.850	282.8 -> 96.0	0.01	-	1,000	直線	0.9996	8.3

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
ホルベット	10.851	259.8 -> 130.1	0.5	-	200	直線	0.9989	16.4
クロルベンシド	10.904	125.0 -> 89.0	0.01	-	1,000	直線	0.9993	8.2
メチダチオン	11.007	125.0 -> 47.0	0.5	-	1,000	直線	0.9993	16.2
プロモホスエチル	11.022	358.7 -> 302.8	0.01	-	1,000	直線	0.9995	9.1
クロルデン-trans	11.024	271.7 -> 236.9	0.05	-	1,000	直線	0.9995	8.4
DDE-o,p'	11.073	246.0 -> 176.2	0.01	-	1,000	直線	0.9995	6.4
2,2',4,5,5'-ペンタクロロビフェニル (BZ #101)	11.111	325.9 -> 255.9	0.01	-	1,000	直線	0.9995	7.7
テトラクロルピンホス	11.166	329.0 -> 108.9	0.01	-	1,000	直線	0.9972	16.9
クロルデン-cis	11.288	372.8 -> 265.9	0.01	-	1,000	直線	0.9994	15.4
エンドスルフアン I (α異性体)	11.290	194.9 -> 160.0	0.1	-	1,000	直線	0.9993	14.8
ジタリムフォス	11.299	242.9 -> 148.1	0.05	-	500	直線	0.9977	14.8
ピコキシストロピン	11.307	145.0 -> 102.1	0.05	-	1,000	直線	0.9994	14.1
フルトリアホル	11.335	123.1 -> 75.1	0.05	-	1,000	直線	0.9995	11.9
フェナミホス	11.360	303.0 -> 154.0	0.1	-	500	直線	0.9959	17.1
ノナクロル, trans-	11.369	406.8 -> 299.8	0.05	-	1,000	直線	0.9993	11.9
クロルフェンゾン	11.374	175.0 -> 111.0	0.01	-	1,000	直線	0.9994	10.2
ヨードフェンホス	11.466	376.8 -> 361.8	0.05	-	1,000	二次	0.9998	12.4
プロチオホス	11.488	308.9 -> 238.9	0.05	-	500	直線	0.9975	16.8
イソプロチオラン	11.498	162.1 -> 85.0	0.01	-	1,000	直線	0.9986	13.4
フルベンジミン	11.538	186.0 -> 69.0	2	-	500	二次	0.9974	10.5
プロフェノホス	11.544	207.9 -> 63.0	0.1	-	200	直線	0.9984	12.4
DDE-p,p'	11.613	246.1 -> 176.2	0.01	-	1,000	直線	0.9995	6.8
ディルドリン	11.713	262.9 -> 193.0	0.5	-	1,000	直線	0.9990	13.8
オキシフルオルフェン	11.721	252.0 -> 146.0	0.01	-	1,000	二次	0.9995	14.0
マイクロプタニル	11.750	179.0 -> 125.1	0.01	-	1,000	二次	0.9995	12.6
DDD-o,p'	11.783	235.0 -> 165.1	0.01	-	1,000	直線	0.9993	12.7
メトプロトリン	11.788	256.0 -> 212.1	0.01	-	1,000	二次	0.9996	12.6
アザコナゾール	11.865	217.0 -> 173.1	0.01	-	1,000	直線	0.9994	11.4
4,4'-ジプロモベンゾフェノン	11.913	340.0 -> 183.0	0.05	-	1,000	二次	0.9997	7.6
イソキサチオン	11.941	313.0 -> 177.0	0.05	-	1,000	二次	0.9993	14.9
ピナバクリル	12.003	100.0 -> 82.0	5	-	1,000	二次	0.9988	18.9
ニトロフェン	12.011	282.9 -> 253.0	0.01	-	500	直線	0.9963	14.5
エチラン	12.041	223.1 -> 193.1	0.05	-	500	直線	0.9976	14.7
クロルフェナビル	12.051	328.0 -> 247.0	0.5	-	1,000	直線	0.9983	14.8
エンドリン	12.108	262.8 -> 193.0	0.5	-	1,000	直線	0.9996	5.5
カルボフェノチオン-メチル	12.167	125.0 -> 47.0	0.1	-	1,000	直線	0.9986	19.2
クロロプロピレート	12.187	139.0 -> 75.0	0.01	-	1,000	直線	0.9996	7.2
2,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル (BZ #118)	12.222	325.9 -> 255.9	0.01	-	1,000	直線	0.9996	7.6
エンドスルフアン II (β異性体)	12.274	206.9 -> 172.0	0.1	-	1,000	二次	0.9989	13.0
フェンスルホチオン	12.284	293.0 -> 97.0	0.01	-	1,000	直線	0.9978	14.8
フラムプロップイソプロピル	12.305	276.0 -> 105.1	0.05	-	1,000	直線	0.9991	10.4
DDD-p,p'	12.369	237.0 -> 165.1	0.01	-	1,000	直線	0.9993	13.7
アクロニフェン	12.397	264.1 -> 194.2	0.1	-	1,000	二次	0.9995	10.3
DDT-o,p'	12.430	235.0 -> 199.1	0.01	-	1,000	直線	0.9974	19.4
エチオン	12.431	231.0 -> 129.0	0.01	-	1,000	直線	0.9962	19.9

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
クロルチオホス	12.484	268.9 -> 205.1	0.05	-	1,000	直線	0.9983	13.9
テトラスル	12.572	321.7 -> 252.0	0.01	-	1,000	直線	0.9987	11.5
2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル (BZ #153)	12.610	359.9 -> 289.9	0.01	-	1,000	直線	0.9992	10.9
スルプロホス	12.650	322.0 -> 156.0	0.01	-	500	直線	0.9975	12.5
トリアゾホス	12.662	161.2 -> 134.2	1	-	500	二次	0.9995	15.0
ファミファー	12.810	218.0 -> 109.0	2	-	1,000	直線	0.9982	14.6
カルボフェノチオン	12.826	342.0 -> 157.0	0.05	-	500	直線	0.9974	14.5
メトキシクロロオレフィン	12.837	308.0 -> 238.0	0.01	-	1,000	直線	0.9984	13.5
シアノフェンホス	12.906	169.0 -> 77.1	0.1	-	1,000	直線	0.9988	10.7
エジフェンホス	12.940	309.9 -> 172.9	0.5	-	1,000	二次	0.9998	13.3
DDT-p,p'	13.027	235.0 -> 165.2	0.01	-	1,000	直線	0.9976	19.9
硫酸エンドスルファン	13.032	271.9 -> 237.0	0.5	-	1,000	二次	0.9997	18.2
2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル (BZ #138)	13.118	359.9 -> 289.9	0.01	-	1,000	直線	0.9996	6.5
ジクロホップ-メチル	13.284	339.9 -> 252.9	0.01	-	500	直線	0.9973	13.1
ジフルフェニカン	13.310	266.0 -> 246.1	0.01	-	1,000	直線	0.9971	18.7
プロバルギット	13.327	231.0 -> 135.0	0.5	-	1,000	直線	0.9993	13.7
ピペロニルブトキシド	13.380	176.1 -> 103.1	0.1	-	1,000	二次	0.9995	9.0
カプタホール	13.440	310.8 -> 78.8	10	-	1,000	二次	0.9987	19.3
ニトラリン	13.551	315.9 -> 274.0	0.1	-	500	二次	0.9993	13.9
メフェンビル-ジエチル	13.608	253.0 -> 189.0	0.01	-	500	二次	0.9989	15.8
ベンゾイルプロパチル	13.699	292.0 -> 105.0	0.1	-	1,000	直線	0.9991	11.8
イブロジオン	13.721	313.8 -> 55.9	0.1	-	500	直線	0.9984	12.4
スピロメシフェン	13.722	272.0 -> 254.2	0.1	-	500	二次	0.9994	15.7
テトラメトリン I	13.814	164.0 -> 77.1	5	-	1,000	二次	0.9990	17.1
ピリダフェンチオン	13.822	340.0 -> 199.0	0.05	-	1,000	二次	0.9996	12.9
エンドリンケトン	13.876	316.9 -> 101.0	0.01	-	500	二次	0.9993	13.6
ジモキシストロピン	13.880	205.0 -> 58.0	0.1	-	1,000	二次	0.9996	8.4
ホスマット	13.917	160.0 -> 77.1	2	-	1,000	二次	0.9993	10.6
ピフェントリン	13.922	181.2 -> 165.2	0.1	-	500	二次	0.9990	13.8
プロモプロピレート	13.928	338.8 -> 182.9	0.05	-	1,000	二次	0.9993	10.7
EPN	13.935	169.0 -> 77.1	0.05	-	1,000	二次	0.9991	13.3
ピコリナフェン	13.958	376.0 -> 238.1	0.01	-	200	直線	0.9978	17.1
ピフェナゼート	13.975	168.1 -> 61.9	10	-	1,000	二次	0.9990	6.6
p, p'-ジコホール	13.976	183.9 -> 141.2	1	-	1,000	直線	0.9972	18.8
フェンプロバトリン	14.056	265.0 -> 89.0	0.01	-	1,000	二次	0.9996	13.5
2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル (BZ #180)	14.299	393.8 -> 323.8	0.01	-	1,000	直線	0.9992	12.2
フェントリン I	14.399	122.9 -> 81.1	0.1	-	1,000	直線	0.9987	11.5
テトラジホン	14.424	158.9 -> 111.0	0.01	-	1,000	直線	0.9992	7.4
フラチオカルブ	14.437	163.1 -> 135.1	2	-	1,000	直線	0.9992	6.1
ホサロン	14.590	182.0 -> 75.0	0.05	-	500	直線	0.9958	19.2
アジンホスマチル	14.626	160.0 -> 77.0	2	-	1,000	二次	0.9993	11.4
レプトホス	14.638	171.0 -> 51.0	0.05	-	1,000	二次	0.9995	12.4
シハロトリン (A)	14.698	181.1 -> 152.1	5	-	1,000	二次	0.9979	12.9
シハロホップブチル	14.703	357.1 -> 229.1	0.01	-	500	直線	0.9958	16.1

名前	RT	トランジション	検量線範囲 (ppb)			CF	CF R ²	相対標準誤差
トラルコキシジム	14.830	137.0 -> 57.0	0.05	-	1,000	直線	0.9990	7.9
マイレックス	14.865	271.8 -> 236.8	0.01	-	1,000	直線	0.9994	13.5
アクリナトリン	15.045	247.0 -> 68.0	1	-	1,000	二次	0.9996	12.8
ピラゾホス	15.144	221.0 -> 149.0	0.01	-	1,000	二次	0.9994	14.1
アジンホスエチル	15.228	160.0 -> 77.1	0.5	-	1,000	二次	0.9997	12.4
シクロキシジム (Focus)	15.500	178.0 -> 80.9	0.1	-	1,000	二次	0.9997	8.0
ベルメトリン, (1R) -cis-	15.622	163.0 -> 91.0	2	-	1,000	二次	0.9978	18.4
ベルメトリン, (1R) -trans-	15.744	163.0 -> 127.0	0.01	-	1,000	直線	0.9990	12.0
クマホス	15.880	361.9 -> 109.0	0.05	-	500	直線	0.9972	16.0
ジオキサチオン	15.963	271.0 -> 96.9	0.1	-	500	直線	0.9969	19.8
ブタフェナシル	15.988	331.0 -> 180.0	0.01	-	500	直線	0.9973	14.4
シフルトリン I	16.202	163.0 -> 127.0	0.5	-	1,000	直線	0.9980	15.8
シベルメトリン I	16.510	163.0 -> 127.0	0.1	-	1,000	直線	0.9985	16.6
ハロフェンブロックス	16.565	262.9 -> 169.0	0.05	-	1,000	二次	0.9994	11.9
フルシトリネート I	16.725	156.9 -> 107.1	0.01	-	1,000	直線	0.9992	13.7
エトフェンブロックス	16.798	163.0 -> 107.1	0.1	-	1,000	直線	0.9989	14.3
シラフルオフエン	16.944	286.0 -> 207.0	0.1	-	1,000	二次	0.9995	9.7
フェンバレレート I	17.428	167.0 -> 125.1	0.05	-	1,000	直線	0.9988	12.6
フルバリネート-tau I	17.601	250.0 -> 200.0	0.1	-	1,000	二次	0.9996	15.2
デルタメトリン	18.152	252.9 -> 174.0	0.1	-	500	直線	0.9963	17.2

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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いません。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。

DE28615044

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, May 16, 2024
5994-7436JAJP