

マルチモード注入口 (MMI) 使用した 食品抽出物中残留農薬の高感度分析



＜要旨＞ マルチモード注入口(MMI)ではコールドスプリットレス (CSL) モード、溶媒排出モード (大量注入 : LVI) を使用することで、簡単に高マトリックス中の微量成分の高感度分析が達成できます。5975CTAD シングル四重極においてはマトリックスが目的成分を妨害するため、5 μ l の CSL を用いました。一方で、7000B トリプル四重極においては MRM モードで選択性を確保できるため、25 μ l の LVI を適用することが可能です。これらの注入法により通常のスプリットレス分析と比較し 2-10 倍以上の高感度化が可能でした。

Key Words: マルチモード注入口 (MMI)、コールドスプリットレス (CSL)、大量注入 (LVI)、5975CTAD、7000B、7693ALS

* * * * *

1. はじめに

マルチモード注入口(MMI)は一般的なスプリット/スプリットレスモードに加えて、プログラムで昇温を行うコールドスプリット/スプリットレスモード (CSL) での分析が可能です。さらに溶媒排出モードを使用することで、5 μ l 以上の溶液を注入し、注入口で溶媒を選択的に気化させ分析対象成分を濃縮してからカラムに導入する大量注入 (LVI) が可能です。今回はこれらのモードを使い分けることにより、高マトリックス中の微量成分の高感度分析を行う最適なメソッドの検討を行いました。なお溶媒はアセトン:ヘキサン(1:1)を使用しました。

また、これらの注入法を用いるにはオートサンブラが不可欠です。7693 オートサンブラは 10 μ l のシリンジで 5 μ l の注入が可能です。大量注入を行う場合、大容量のシリンジに付け替えることも可能ですが、溶媒、サンプルの消費量を低減するため、すべてのメソッドで 10 μ l シリンジを使用しました。

2. 測定条件

コールドスプリットレス注入

装置 : Agilent 7890GC/5975CTAD

カラム: VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25 μ m)

注入量 : 5 μ l

注入モード : パルスドスプリットレス(30psi, 4min)

注入口温度 : 45 $^{\circ}$ C(0.01min)-60 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C

オープン : 50 $^{\circ}$ C(1min)-25 $^{\circ}$ C/min-125 $^{\circ}$ C-10 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(10min)

カラム流量 : 1 ml/min

インターフェース温度: 280 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 300 $^{\circ}$ C 四重極温度 : 150 $^{\circ}$ C

大量注入

装置 : Agilent 7890GC/7000B

カラム: VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25 μ m)

注入量 : 25 μ l (5 μ l \times 5)

注入モード : 溶媒排出モード

ベント流量 100ml/min

圧力 2psi (0.8min)

注入口温度 : 20 $^{\circ}$ C(0.8min)-60 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C

(液体窒素または液化炭酸ガスでの冷却)

オープン : 40 $^{\circ}$ C(4min)-25 $^{\circ}$ C/min-125 $^{\circ}$ C-

10 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(10min)

カラム流量 : 1 ml/min

インターフェース温度: 280 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 300 $^{\circ}$ C

四重極温度 : 150 $^{\circ}$ C

3. 分析結果

Fig.1 は通常の 2 μ l のスプリットレス注入と 5 μ l の CSL 注入の結果の重ね書きです。注入量は 2.5 倍にも関わらずピーク強度はそれ以上高くなっていることが確認できます。CSL のメリットとして以下の点が挙げられます。

- ・熱分解性のある化合物の分解が最小限に抑えられる。
- ・溶媒が瞬間的に気化しないため 5 μ l 程度まで注入が可能。
- ・精度の高い高感度分析が期待できる。
- ・注入口でのマトリックス効果の低減。
- ・注入口は空冷で、液体窒素や液化炭酸ガスの必要がない。

Fig.2 は 25 μ l の大量注入を行い、食品抽出物中に添加した 2ppb の農薬を検出した結果です。非常に多くのマトリックスが導入されますが、7000B の MRM により、選択的に高感度の検出が可能でした。



LVI においては通常の分析に比べライナーの汚れが問題となり多検体の分析が困難になる場合があります。今回は玄米抽出物に 2ppb となるように農薬を添加し、20 回の連続分析を行いました。

この結果アセフェート、アゾキシストルビンの再現性は 5% 以内 ($n=20$, %RSD) という良好な結果が得られました。Fig.3 にはアセフェート、アゾキシストルビンの分析回数と、面積値の変動を示しました。この結果より、早く溶出する成分から、比較的遅く溶出する成分まで十分な再現性がとれていることが確認できました。また同時に耐久性も十分にあることが確認できました。

CSL、LVI ともに通常の分析より多くのサンプル量を導入します。このためシステムの性能維持は非常に重要な問題です。MSD においてはイオン源の汚れが感度、再現性等に非常に大きく影響します。日頃のメンテナンスの時間を省略するため、またより新品の状態に近づけるためにイオン源クリーニングサービスを推奨致します。

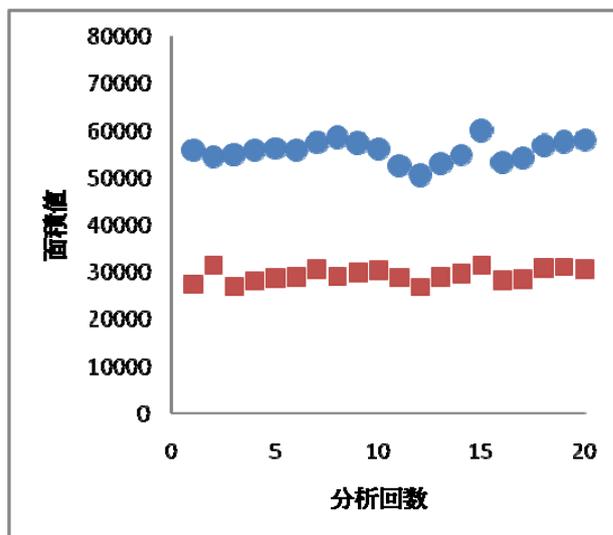


Fig.3 玄米抽出物中のアセフェート(青)とアゾキシストルビン(赤)の面積値の変動 (各 2ppb)

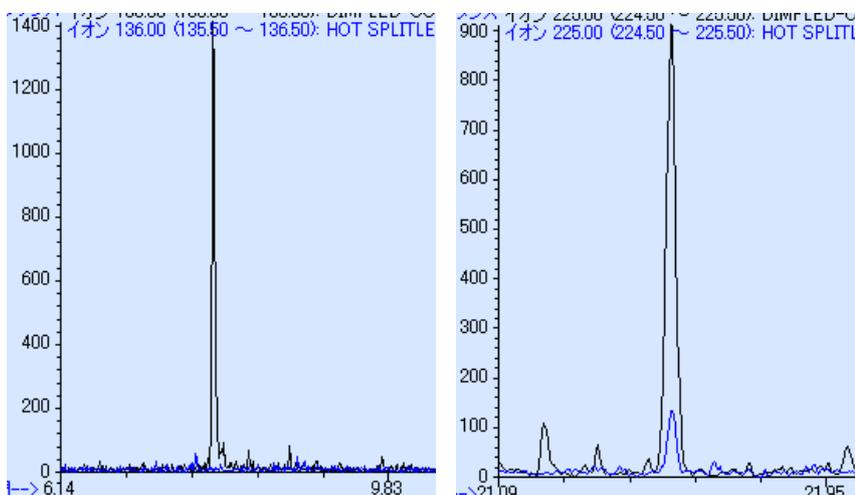


Fig.1 アセフェート(左)とエスフェンバレート(右)のイオン抽出クロマトグラム
黒線が 5 μ l の CSL、青線が 2 μ l のスプリットレス注入を示す。

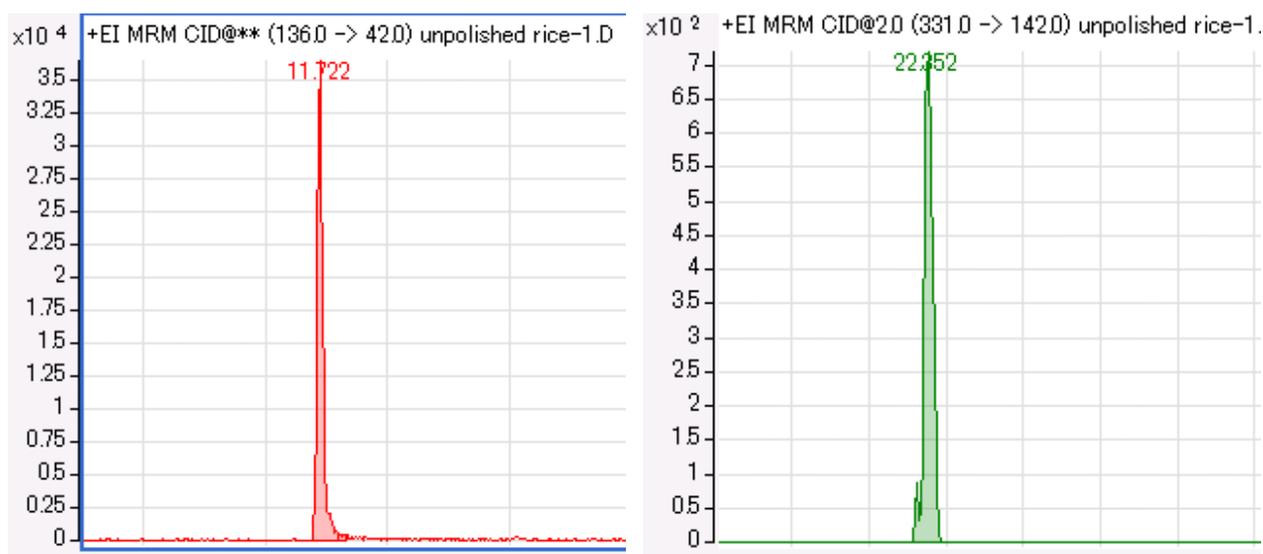


Fig.2 食品抽出物中のアセフェート(左)とイプロジオン代謝物(右)の MRM クロマトグラム (各 2ppb)

【GCMS-201012AZ-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies