

水素キャリア GC/MS を使用した、 食品中の残留農薬分析の検討



＜要旨＞ 水素ガスを GC/MS のキャリアガスとして使用した際、ヘリウムキャリアと比較し、感度の減少のほか、注入口および、イオン源といった加熱部で、ヘリウムガスとは異なる反応が起きることが考えられます。

本アプリケーションノートでは農薬の標準試料および、実サンプルを用いて水素キャリアが農薬分析に適用可能か検討を行いました。

Key Words: 水素キャリア、7890GC/5975CTAD、残留農薬

1. はじめに

世界的なヘリウムの供給、在庫不足により、ほとんどのラボでヘリウムボンベの確保が深刻な問題となっています。数年おきに起きるヘリウムガスの不足状況に迅速に対応するため、ヘリウムガスの節約、代替ガスの検討を考慮しておく必要性が高くなっています。またこれらの検討は、今後、価格の下がることは期待できないヘリウムガスにかかるコストを減少させるためにも重要な課題です。

GC/MS においては他の GC 検出器と比較し、感度の面から使用できるキャリアガスが限られているのが現状です。GC で一般的に使用される窒素キャリアは、GC/MS で使用すると感度が 10 倍以上減少することが分かっています。このため、感度の減少が窒素ガスよりは少ない、水素ガスをキャリアガスとして選択する事が実用上求められます。

水素ガスは酸素との混合による爆発性が懸念されていますが、世界で最も信頼性の高い安全機構が搭載されている Agilent の 7890GC, 5975 シリーズ MSD および、水素発生装置を使用することで、この問題を最小限に抑制することが可能です。また、水素ガスは還元性のガスであり、ヘリウムや窒素と比較すると、活性のあるガスです。このため、注入口、イオン源といった加熱部分で予測不能な反応が起きることが考えられます。本アプリケーションノートでは、これらの懸念を検討し、水素キャリア GC/MS が残留農薬分析に適用が可能か検討を行いました。

2. スペクトルの変化

キャリアガスを水素に変更することで、イオン源においてスペクトルが変化する化合物があることが知られています。まずはこれらを評価し、今まで使用していた

ライブラリ、ターゲットイオン、クオリファイアイオンが使用可能かを検討しました。なお、注入口での変性を防ぐため、オンカラム注入口を使用しました。

分析条件

注入口: オンカラム注入口 (オーブントラック)

注入量: 0.5 μ l

カラム: VF-Xms (30m, 0.25mm, 0.25 μ m)

オープン: 45°C(0.5min)-40°C/min-320°C(5min)

キャリア: 水素 1.2ml/min (水素ガス発生装置)

イオン源温度: 300°C

四重極温度: 150°C

測定モード: スキャン m/z 29-550

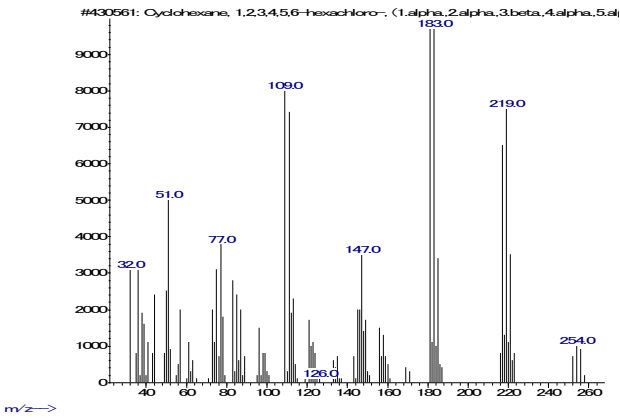
標準溶液は和光純薬の農薬混合標準液 PL-1-1, PL-2-1, PL-3-1, PL-4-1, PL-5-1, PL-6-2, PL-9-1, PL-11-2, PL-12-1, PL-13-1 の合計 10 種類を使用しました。これらの標準溶液をアセトン、ヘキサン(1:1)溶媒で 2ppm となるように希釈し、分析を行いました。これらの標準溶液には異性体も含めて約 300 の農薬が含まれます。

分析結果

約 300 の農薬のうち、約 30 の農薬について明らかなスペクトルの変化が確認されました。一例として図 1 に γ -BHC のライブラリスpekトルと、水素キャリアでの分析結果の比較を示しました。ヘリウムキャリアの場合 m/z 181, 183, 219 などが最も強度が高いのに対して、水素キャリアを使用すると m/z 78 が最も高くなります。これはクロロ基(-Cl)すべてが効率的に脱離した結果と考えられます。



アビダンス



アビダンス

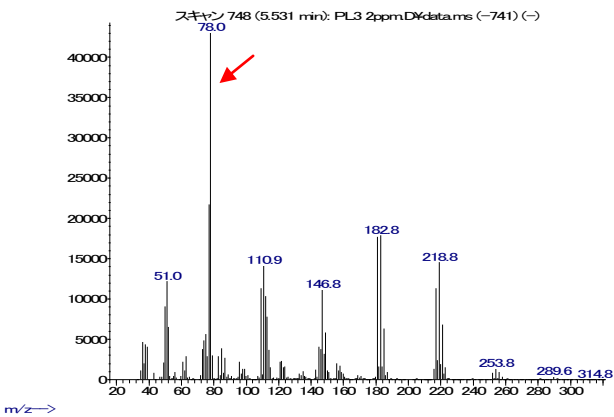


図 1. γ -BHC のライブラリスペクトル(上)と水素キャリアを使用したスペクトル(下)

この他、スペクトルの大きな変化が確認された農薬の官能基を調べると明らかにオキシ化合物(-O-, =O 等)のスペクトルが変化する事が確認されました。

ただし、これらのスペクトルの変化は使用する条件、およびイオン源の状態により変化する可能性があるため、使用するシステムで最初に標準試料を用いてスペクトルの確認を行うことを推奨します。

3. 実サンプルの分析

ホウレンソウ抽出液に標準溶液を段階的に添加し、標準添加法により定量値の算出を行いました。標準溶液には関東化学、農薬混合標準液 62 を使用しました。ホウレンソウの前処理には QuEChERS 抽出キット (AOAC, P/N: 5982-5755CH) を使用しました。また、この抽出液に最終濃度が 0 (添加なし), 5, 10, 20, 50, 100, 200ppb となるよう、標準溶液を添加し、分析を行いました。この分析はヘリウムキャリアと水素キャリアの違いを比較する必要があるため、2 つのキャリアガスを使用して行いました。

分析条件

注入口: S/SL inert
ライナー: Ultra inert splitless, wool (P/N: 5190-2293)
注入口温度: 250°C
注入量: 1 μ l

注入モード: パルスドスプリットレス

カラム: DB-5msui (20m, 0.18mm, 0.36 μ m)

オープン: 70°C(1min)-20°C/min-150°C-10°C/min-300°C(10min)

カラム流量: He, 1.03ml/min H₂, 0.45ml/min

イオン源温度: 300°C

四重極温度: 180°C

測定モード: SIM

分析結果

ヘリウムキャリアでの分析においては、5ppb 添加試料において、標準溶液に含まれる 54 成分の農薬のうち、アセフェート以外の 53 成分をすべて検出することが可能でした。一方で、水素キャリアでの分析においてはアセフェート以外の 49 成分を検出することができました。図 2 においては各キャリアガスでのフェニトロチオン 10ppb のクロマトグラムを示しました。これらの結果より、本アプリケーションノートの分析条件においては、ヘリウムキャリアと水素キャリア条件での感度差は最大で 2 倍程度という事が確認されました。

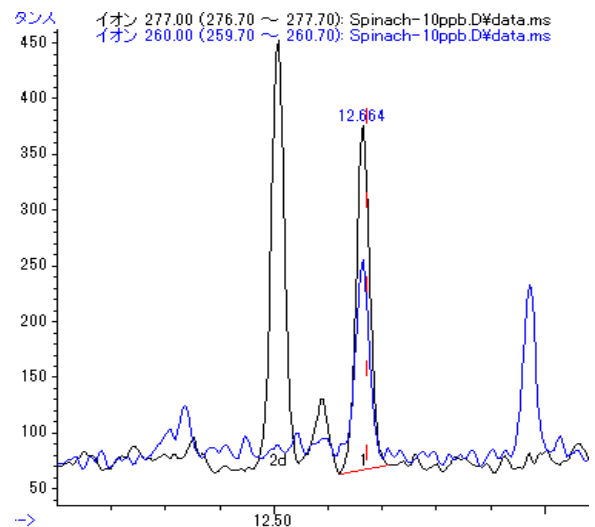
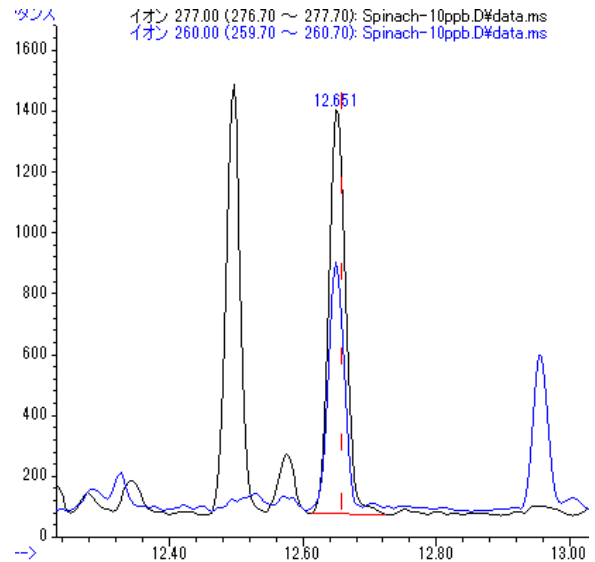


図 2. フェニトロチオン 10ppb のクロマトグラム (m/z: 277, 260) 上がヘリウムキャリア、下が水素キャリア



いくつかの農薬に関しては、標準溶液の添加なし試料から検出があったため、標準添加法の検量線より、濃度を算出し表 1 に示しました。

表 1. 検出された農薬の定量値

Compounds	ppb	
	H2 Carrier	He Carrier
Carbaryl	0.49	1.42
Fenitrothion	0.22	0.35
p,p-DDE	0.48	0.39
Flusilazole	0.34	0.41
p,p-DDD	0.40	0.39
Cypermethrin	0.02	0.02
Thiabendazole	0.54	1.16

カルバリルで最も定量値のずれが顕著にみられました。これは検量線の直線性(決定係数)に大きく依存していると考えられます。ヘリウムキャリアにおけるカルバリルの決定係数(r^2)は 0.999 でした。一方で水素キャリアでの決定係数(r^2)は 0.993 でした。定量値がほとんど同じ、p,p-DDD においては各キャリアガスにおいて決定係数(r^2)は 0.997 以上でした。

4. 注入口での反応

アセフェートはヘリウムキャリアと水素キャリアで、その挙動に最も大きな違いが見られました。図 3 にはアセフェートの検量線を示しました。

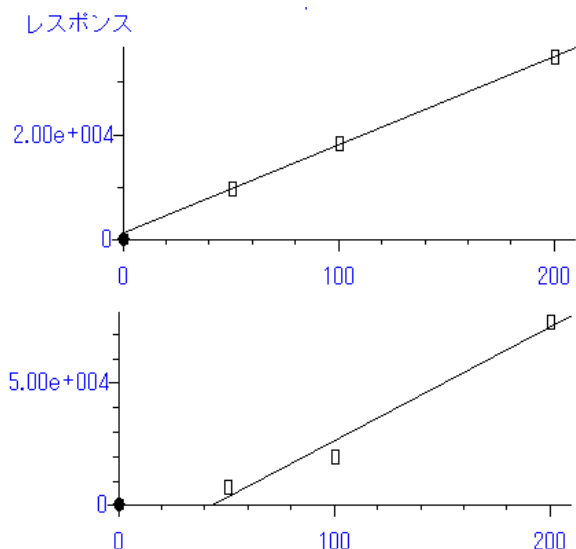


図 3. アセフェートの検量線(m/z :136) 上がヘリウムキャリア、下が水素キャリア

水素キャリアの場合、明らかに低濃度になるに従い、顕著なレスポンスの低下がみられました。この現象が、注入口で起きたのか、もしくはイオン源で起きたのかについてはさらに実験が必要です。ただし、アセフェートはヘリウムキャリアを使用している場合、注入口の汚れなどにより、感度、ピーク形状が悪化しやすい化合物です。

このような現象は、前処理によるマトリクス成分の変化に伴い変動する可能性があります。このため、抽出溶液に標準試料を添加する標準添加法が、精度を確保するうえで適切と考えられます。

この他のアプローチとして、マルチモード注入口(MMI)を使用したコールドスプリットレスは、注入口での反応を最小限にするために効果的な手法と考えられます。

5. まとめ

本アプリケーションノートでは水素キャリアにおけるスペクトルの変化、また実際に実サンプルに適用した例を示しました。この結果、水素キャリア GC/MS は感度、定量性ともに十分使用可能であると考えられます。特に重要なことは、スペクトルの変化を最初にモニターすることと、感度低下を最大限に防ぐためにメソッドを最適化することです。メソッドに関しては本アプリケーションノートの分析条件例が参考になります。

このほか、水素ガスの安全機構については弊社ホームページをご確認ください。

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

また、事前に必要な部品や詳細な装置コンフィグレーションについては弊社営業までご連絡ください。

【GC-MS-201302AZ-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

