

大量注入口装置 (LVI-S200) を装備した トリプル四重極 GC/MS/MS による 残留農薬分析



＜要旨＞ 複雑なマトリックスを含む食品中の残留農薬分析には、選択性に優れるトリプル四重極 GC/MS/MS が非常に有効です。また、大量注入と組み合わせることで、前処理の簡便化やより低濃度での測定などさまざまなメリットがあります。

Key Words: トリプル四重極 GC/MS、MRM、大量注入、LVI-S200、残留農薬分析

1. はじめに

食品中の残留農薬分析はポジティブリスト制度導入後、より多くの農薬を一斉に分析する手法が望まれるようになりました。同時に選択性に優れるトリプル四重極 GC/MS/MS も急速に普及しつつあります。一方、前処理についても簡便化・迅速化する研究が進み、QuEChERS 法と固相カラムによる精製を組み合わせた STQ 法 (Fig. 1) に代表されるような減圧濃縮を必要としない手法も広く用いられています。また、大量注入法では、低濃度の試料でも安定した測定することが可能になります。本アプリケーションノートでは、関東化学(株)製の農薬混合標準溶液 (31, 48, 51, 61, 63) を用い、(株)アイスティサイエンスの GC 大量注入口装置 LVI-S200 を装備した 7000C GC/MS/MS を用いて大量注入の検討を行いましたので報告します。

2. 測定条件

装置: Agilent 7890B GC/7000C トリプル四重極 MS
(Extractor lens: 6mm)
7693 オートサンブラ

カラム : VF-5ms + 5m EZGuard 30m, 0.25mm, 0.25μm
注入口 : LVI-S200 [(株)アイスティサイエンス]
注入量 : 25μl
注入法 : PTV 溶媒ベントモード
パージ流量 : 50ml/min, 4min
ベント流量 : 150ml/min
ベント圧 : 11psi 0.27min
注入口温度 : 70°C (0.3min) - 120°C/min - 240°C (0min) - 50°C/min - 290°C (35min)
オープン : 70°C (4min) - 25°C/min - 150°C (0min) - 3°C/min - 200°C (0min) - 8°C/min - 310°C (5min)
カラム流量 : 1.1ml/min (定流量モード、リテンションタイムロッキング使用、クロロピリホスメチル = 20.20min)

コリジョンガス : 窒素 1.5ml/min
クエンチガス : ヘリウム 2.25ml/min
インターフェース温度 : 290°C
イオン源温度 : 280°C
チューニング : オートチューン (ゲイン係数 1)
MRM 条件 : 農薬データベースに従う

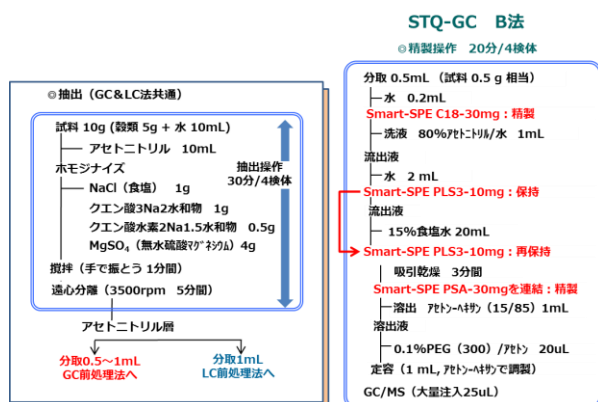


Fig.1 STQ 法 分析フローチャート (B 法)

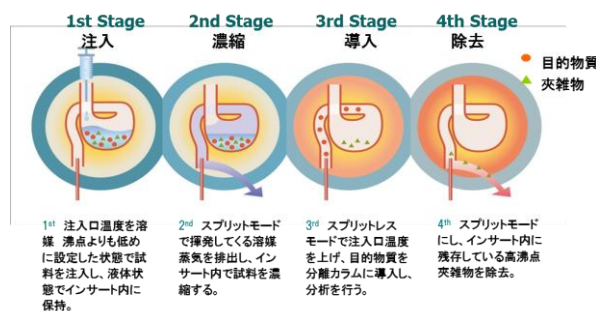


Fig.2 胃袋型インサートを用いた大量注入工程

弊社で提供している MRM データベースに基づき、MRM の設定を行いました。また測定にはマトリックス効果を防ぐため、擬似マトリックス (PEG 300、オンカラムで 500 ng 相当) を添加しています。

Fig. 3 に、標準溶液 1ppb (1ng/ml) の代表的な MRM クロマトグラム例を示しました。(紙面の都合上一部の農薬となっております)

Table 1 に、標準溶液 1ppb の面積値の繰り返し再現性 (%RSD, n=5) を示しました。測定対象とした 275 成分中、一部を除き 90%以上の農薬で RSD は 5%未満、99%の農薬で 10%未満と良好な結果でした。また、1~50ppb, 5 点で検量線を引いたところ概ね 0.99 以上の決定係数 (R^2) が得られました。

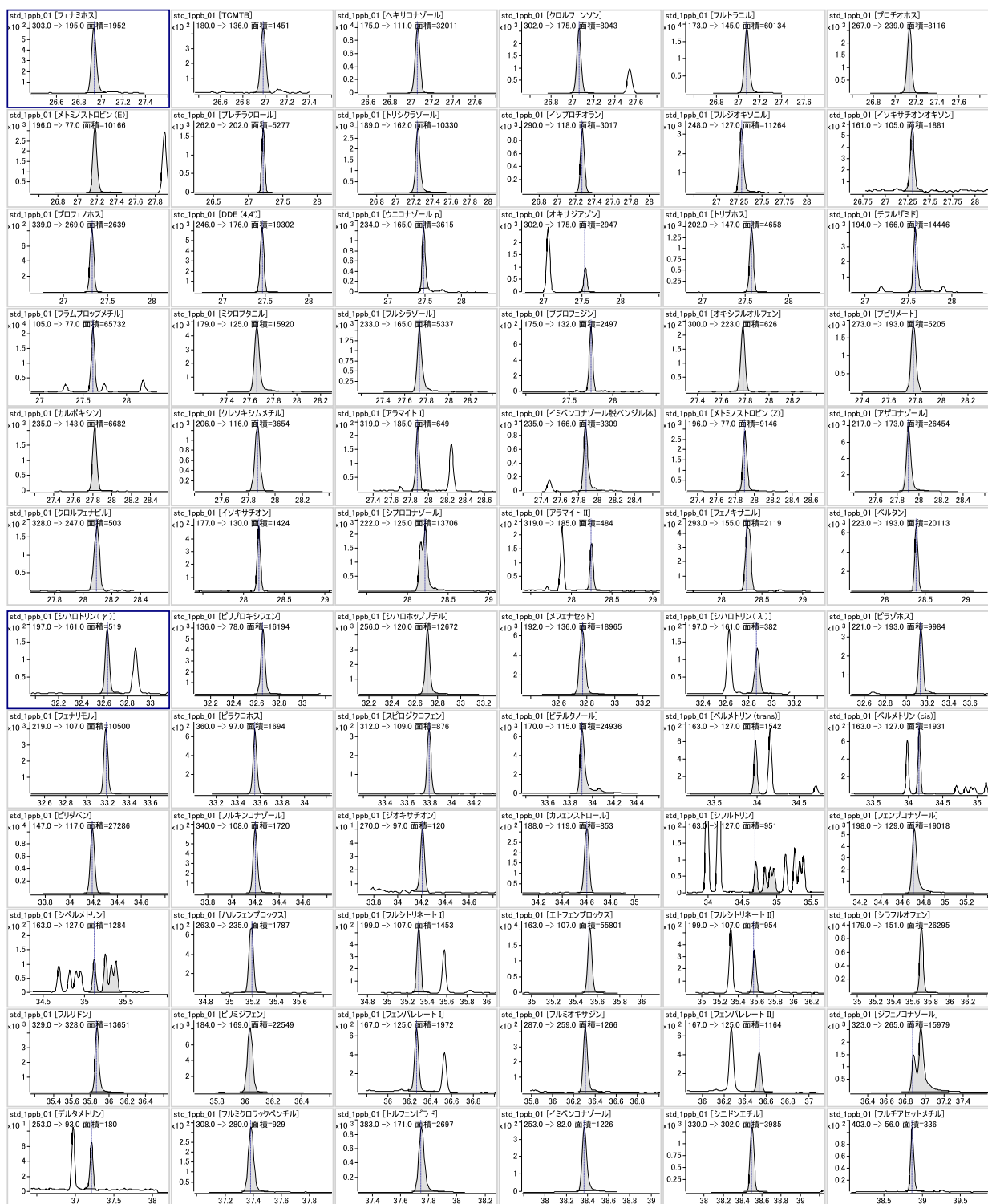


Fig.3 標準溶液 1ppb の MRM クロマトグラム

Table 1 標準溶液 1ppb の面積値の繰り返し再現性(%RSD, n=5) と検量線(1~50ppb)の直線性

化合物名	RT(min)	R ²	%RSD	化合物名	RT(min)	R ²	%RSD
メタミドホス	8.27	0.999	0.9	トルクロホスメチル	20.59	0.999	1.2
ジクロロホス	8.37	0.998	0.6	アラクロール	20.61	0.999	2.0
EPTC	9.58	0.995	0.8	シメトリン	20.88	0.999	2.0
メピンホス	10.45	0.999	2.6	カルバリル	20.91	0.971	2.7
ブチレート	10.49	0.996	0.7	メタラキシル	21.03	0.999	3.3
アセフェート	10.60	0.997	0.8	アメトリン	21.09	0.999	1.2
クロロネブ	11.77	0.999	1.3	フェンクロロホス	21.11	0.999	1.9
イソプロカルブ	12.27	0.999	0.9	プロメトリン	21.26	0.999	1.4
XMC	12.74	0.999	0.7	ナフタレンアセタミド	21.79	0.998	1.0
テクナゼン	13.39	0.998	2.6	ピリミホスメチル	21.82	0.999	3.1
フェノブカルブ	13.60	0.999	0.7	スピロキサミン II	21.89	0.999	0.8
プロボクスル	13.66	0.999	0.4	テルブトリン	21.93	0.999	2.0
プロバクロール	13.67	0.999	2.3	フェントロチオン	21.95	0.995	3.4
クロルエトキシホス	13.79	0.999	2.2	メチオカルブ	22.04	0.976	2.0
デメトン-S-メチル	13.96	0.995	2.4	エトフメセート	22.09	0.999	1.8
エトプロホス	14.22	0.999	1.2	プロマシル	22.17	0.998	2.5
エタルフルラリン	14.42	0.996	1.7	ジクロフルアニド	22.25	0.994	2.2
クロルプロファム	14.72	0.999	1.0	エスプロカルブ	22.33	0.999	1.0
トリフルラリン	14.77	0.996	2.4	キノクラミン	22.49	0.998	0.8
ジクロトホス	14.87	0.997	2.5	マラチオン	22.49	0.998	2.2
モノクロトホス	14.87	0.997	0.9	メトラクロール	22.61	0.999	2.0
ベンフルラリン	14.89	0.996	3.8	クロルピリホス	22.77	0.999	3.4
ベンダイオカルブ	15.04	0.991	1.4	チオベンカルブ	22.84	0.999	1.5
カズサホス	15.31	0.999	1.3	ジメチルピンホス (Z)	22.91	0.998	2.6
ダイアレート I	15.49	0.999	1.5	クロルタールジメチル	23.01	0.999	0.8
ホレート	15.51	0.999	1.7	フェンチオン	23.05	0.999	1.6
ダイアレート II	15.90	0.999	2.4	ジエトフェンカルブ	23.05	0.998	3.3
チオメトン	16.07	0.997	2.4	フェンプロビモルフ	23.14	0.999	0.9
ジメトエート	16.36	0.999	1.6	シアナジン	23.20	0.999	4.5
ジクロラン	16.39	0.998	3.2	バラチオン	23.22	0.992	6.0
カルボフラン	16.63	0.994	1.3	イソフェンホスオキシソ	23.36	0.995	2.6
シマジ	16.71	0.999	0.9	トリアジメホ	23.40	0.999	1.6
アトラジン	16.91	0.999	2.1	テトラコナゾール	23.50	0.999	1.8
クロルプロファム	16.96	0.998	5.3	ジコホール(分解物)	23.61	0.999	0.6
ジメチピン	17.01	0.999	2.2	フサライド	23.67	0.999	1.4
クロマゾン	17.03	0.999	1.1	ニトロタールイソプロピル	23.75	0.992	4.9
キントゼン	17.04	0.998	2.0	プロモホス	23.95	0.999	1.4
プロバジン	17.07	0.999	1.4	ジフェナミド	24.05	0.999	0.5
テルブホス	17.47	0.999	1.4	ホスチアゼート	24.09	0.997	3.8
シアノホス	17.57	0.999	1.5	ベンディメタリン	24.59	0.993	5.3
プロビザミド	17.72	0.999	1.1	クロルフェンピンホス (α) (E)	24.64	0.998	2.4
ダイアジノン	17.84	0.999	1.1	ベンコナゾール	24.90	0.999	1.1
ピロキロン	17.88	0.999	1.4	ジメタメトリン	25.01	0.999	0.9
ホスファミドン I	17.88	0.999	4.1	フィブロニル	25.03	0.995	3.8
ピリメタニル	18.08	0.999	1.0	イソフェンホス	25.06	0.999	1.4
ジスルホトン	18.34	0.997	3.2	クロゾリネート	25.06	0.995	5.1
プロヒドロジャスモン	18.40	0.999	7.4	ピリフェノックス (Z)	25.09	0.999	3.5
イサゾホス	18.44	0.999	3.2	アレスリン I II	25.12	0.999	9.4
ターバシル	18.48	0.999	2.0	クロルフェンピンホス (β) (Z)	25.16	0.999	1.5
テフルトリン	18.56	0.999	1.3	メカルバム	25.29	0.999	9.3
エトリムホス	18.66	0.999	1.2	アレスリン III IV	25.37	0.999	2.2
トリアレート	18.71	0.999	2.3	フェントエート	25.37	0.999	3.5
BHC (δ)	18.76	0.989	4.0	ジクロシメット I	25.38	0.999	1.3
イプロベンホス	19.09	0.999	1.5	キナルホス	25.40	0.999	1.2
ピリミカルブ	19.12	0.999	1.5	キャブタン	25.44	0.980	4.6
ベノキサコール	19.31	0.998	2.8	ジメビベレート	25.52	0.999	1.9
ホルモチオン	19.47	0.959	7.5	プロシミドン	25.54	0.999	2.2
エチオフェンカルブ	19.51	0.958	9.0	トリアジメノール I	25.57	0.999	2.4
ホスファミドン II	19.81	0.997	2.7	メトレン II	25.89	0.999	2.3
ベンフレセート	19.88	0.999	0.8	トリアジメノール II	25.92	0.999	4.4
ジクロフェンチオン	19.89	0.999	1.4	プロモホスエチル	25.98	0.999	3.2
ジメテナミド	19.91	0.999	1.1	メチダチオン	25.99	0.999	1.2
プロバニル	20.09	0.999	2.8	クロルベンシド	26.01	0.999	0.5
プロモブチド	20.14	0.999	2.9	キノメチオネート	26.05	0.997	1.6
アセトクロール	20.14	0.999	1.3	ジクロシメット II	26.10	0.999	2.5
クロルピリホスメチル	20.20	0.999	1.9	プロバホス	26.20	0.998	1.7
ピンクロソリン	20.44	0.999	2.6	ピリフェノックス (E)	26.23	0.999	2.0
スピロキサミン I	20.49	0.999	2.2	バクプロトラゾール	26.29	0.999	2.3
バラチオンメチル	20.57	0.995	2.2	テトラクロルピンホス	26.30	0.999	2.3

化合物名	RT(min)	R ²	%RSD
ブタクロール	26.42	0.999	4.5
ジスルホトンスルホン	26.45	0.985	3.3
エンドスルファン (α)	26.51	0.999	3.9
フェノチオカルブ	26.52	0.999	1.5
ブタミホス	26.72	0.992	8.1
フルトリアール	26.80	0.999	1.6
ナプロ/バミド	26.89	0.999	3.7
フェナミホス	26.94	0.997	1.3
TCMTB	26.98	0.949	5.8
ヘキサコナゾール	27.06	0.999	1.2
クロルフェンゾン	27.06	0.999	2.2
フルトラニル	27.08	0.999	0.8
プロチオホス	27.13	0.999	3.1
メトミノストロビン (E)	27.18	0.999	1.8
ブレチラクロール	27.22	0.999	2.6
トリシクラゾール	27.24	0.999	2.7
イソプロチオラン	27.27	0.999	1.9
フルジオキソニル	27.28	0.997	4.1
イソキサチオンオキソン	27.30	0.988	5.9
プロフェノホス	27.33	0.999	4.0
DDE (4,4')	27.46	0.999	1.8
ウニコナゾール p	27.48	0.999	6.2
オキサジアゾン	27.54	0.999	4.2
トリブホス	27.57	0.999	2.4
チフルザミド	27.58	0.998	1.6
フラムプロップメチル	27.62	0.999	1.0
ミクロブタニル	27.66	0.999	1.5
フルシラゾール	27.73	0.999	2.8
ブプロフェジン	27.75	0.999	6.7
オキシフルオルフェン	27.78	0.993	8.4
ブピリメート	27.79	0.999	2.8
カルボキシシ	27.82	0.990	8.7
クレソキシムメチル	27.87	0.999	2.1
アラマイト I II	27.88	0.999	7.7
イミベンコナゾール脱ベンジル体	27.88	0.999	3.4
メトミノストロビン (Z)	27.89	0.999	1.9
アザコナゾール	27.90	0.999	1.7
クロルフェナビル	28.09	0.999	2.9
イソキサチオン	28.19	0.987	9.2
シプロコナゾール	28.22	0.999	1.9
アラマイト III IV	28.24	0.999	8.6
フェノキサニル	28.31	0.999	5.0
ベルタン	28.39	0.999	0.7
クロロベンジレート	28.63	0.999	1.1
ピリミノバックメチル (Z)	28.65	0.999	3.1
フルフェンビルエチル	28.67	0.998	2.8
エンドスルファン (β)	28.71	0.999	4.4
フェンシルホチオン	28.72	0.988	5.6
オキサジキシル	28.91	0.999	0.8
DDD (4,4')	28.92	0.999	1.4
エチオン	28.92	0.999	3.1
フルアクリピリム	29.26	0.999	2.6
メブロニル	29.41	0.999	2.6
トリアゾホス	29.45	0.998	5.4
ベナラキシル	29.65	0.999	3.4
カルフェントラゾンエチル	29.69	0.996	4.6
エディフェンホス	29.84	0.998	1.5
ノルフルラゾン	29.86	0.999	1.0
プロピコナゾール I	29.89	0.999	1.5
トリフロキシストロビン	29.89	0.999	2.8
キノキシフェン	29.91	0.999	1.1
エンドスルファンサルフェート	29.91	0.999	1.3
ピリミノバックメチル (E)	30.01	0.999	1.3
レナシル	30.05	0.999	2.1
プロピコナゾール II	30.08	0.999	2.3
ピラフルフェンエチル	30.12	0.999	3.9
ヘキサジノン	30.31	0.999	1.3
テニルクロール	30.37	0.999	2.0
テブコナゾール	30.50	0.999	2.8

化合物名	RT	R ²	%RSD
ジクロホップメチル	30.56	0.999	1.2
プロバルギット	30.60	0.992	1.6
ジフルフェニカン	30.61	0.999	0.8
レスメトリン I	30.65	0.999	9.3
ピペロニルブトキシド	30.75	0.999	0.4
レスメトリン II	30.83	0.999	1.7
エボキシコナゾール	30.92	0.999	1.7
ゾキサミド	30.95	0.951	4.0
メフェンビルジエチル	30.99	0.999	1.8
ピリブチカルブ	31.07	0.999	2.3
ピリダフェンチオン	31.24	0.998	3.8
イブロジオン	31.28	0.902	15.0
アセタミプリド	31.32	0.999	1.2
ホスメット	31.44	0.944	1.9
ピフェントリン	31.47	0.999	1.0
EPN	31.51	0.994	4.0
プロモプロピレート	31.54	0.999	1.6
ビベロホス	31.55	0.999	3.4
ピコリナフェン	31.57	0.999	1.9
エトキサゾール	31.70	0.999	1.1
メトキシクロール	31.70	0.998	2.6
フェンプロバトリン	31.75	0.999	4.5
フェンアミドン	31.82	0.999	1.6
テブフェンピラド	31.89	0.999	1.2
アニロホス	31.92	0.998	3.7
ビフェノックス	31.98	0.991	3.1
フェノトリン I	32.13	0.999	4.0
テトラジホン	32.27	0.999	4.5
フェノトリン II	32.29	0.999	1.9
ホサロン	32.40	0.996	1.5
アジンホスメチル	32.54	0.998	1.8
シハロトリン (γ)	32.63	0.985	8.8
ピリプロキシフェン	32.65	0.999	0.6
シハロホップブチル	32.71	0.999	2.3
メフェナセツト	32.77	0.999	1.6
シハロトリン (λ)	32.87	0.986	7.1
アクリナトリン	33.08	0.932	15.2
ピラゾホス	33.13	0.999	2.2
フェナリモル	33.18	0.998	1.3
ピラクロホス	33.55	0.998	1.9
スピロジクロフェン	33.80	0.998	3.2
ピテルタノール	33.91	0.999	1.0
ベルメトリン (trans)	33.98	0.999	3.4
ベルメトリン (cis)	34.15	0.999	2.4
ピリダベン	34.19	0.999	1.7
フルキンコナゾール	34.20	0.975	3.7
ジオキサチオン	34.21	0.987	7.6
カフェンストロール	34.60	0.988	2.7
シフルトリン	34.69	0.975	6.0
フェンブコナゾール	34.70	0.999	0.8
シベルメトリン	35.12	0.983	4.2
ハルフェンブロックス	35.19	0.993	3.5
フルシトリネート I	35.32	0.979	2.1
エトフェンブロックス	35.53	0.999	1.0
フルシトリネート II	35.57	0.976	4.3
シラフルオフェン	35.69	0.999	1.0
フルリドン	35.87	0.999	1.2
ピリミジフェン	36.03	0.999	1.1
フェンバレレート I	36.27	0.987	7.6
フルミオキサジン	36.31	0.998	4.1
フェンバレレート II	36.53	0.983	1.8
ジフェノコナゾール	36.87	0.999	1.5
デルタメトリン	37.21	0.955	5.9
フルミクロラックベンチル	37.38	0.996	3.8
トルフェンピラド	37.75	0.999	1.2
イミベンコナゾール	38.37	0.992	1.7
シニドンエチル	38.49	0.996	2.7
フルチアセツトメチル	38.86	0.983	4.5

【謝辞】 このアプリケーションノートは
東大阪市環境衛生検査センターのご協力の下に作成いたしました。

【GC-MS-201402SG-003】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、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