

GC/MSによる農薬の測定にはNCI法が不可欠です

NCI Method Indispensable for GC/MS Measurements of Pesticides

EI法

GC/MSは化合物をイオン化し、その質量を測定します。イオン化にはEI法（電子イオン法）やCI法（化学イオン化法）があります。一般的にはEI法を用います。このEI法は試料ガス分子にフィラメントから発生する熱電子を衝撃させ、分子イオンにします。この方法の特徴はイオン化が極めて安定で、再現性のよいマススペクトルが得られることです。定量性も良好な結果が得られます。GC/MSでの定量では定量目的化合物特有のイオンのみを測定することで、夾雑物の影響がない選択性の高い方法となります。

その例として野菜中の農薬（テトラジホン）についてご紹介します。

テトラジホンの構造式をFig.1に、分析条件をTable 1に示します。

標準品を溶媒で希釈した試料のTICをFig.2に示します。夾雑物である炭化水素が混入し、目的成分の他にピークが検出されています。Fig.3にテトラジホンのEIマススペクトルを、Fig.4にデータ検索結果を示します。分子量を示す M^{+} (m/z 354, 356, 358) が明瞭に検出されています。

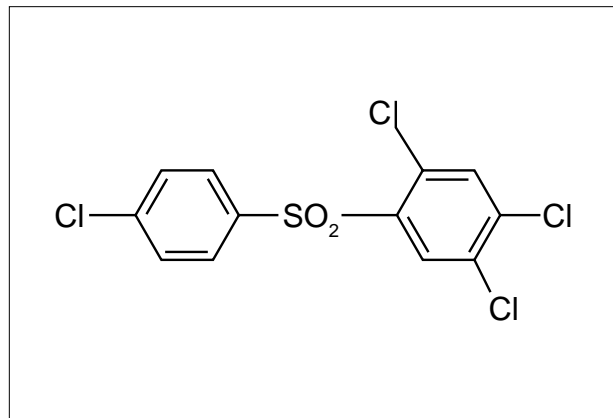


Fig.1 テトラジホンの構造式
Structure of Tetradifon

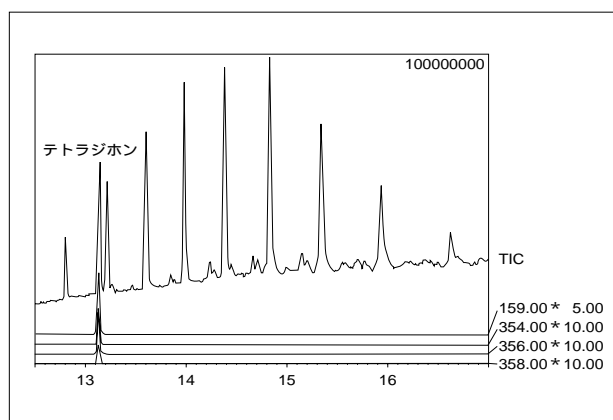


Fig.2 標準試料 (1 ppm) のTIC (EI法)
TIC (EI) of Standard Sample (1 ppm)

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

装置	: GCMS-QP5050A(NCI付き)
[GC]	
カラム	: (EI) DB-1 30m × 0.25mmI.D. df=0.25μm (NCI) DB-1 30m × 0.25mmI.D. df=0.25μm
カラム温度	: 50 (2分) 20 /分-290 (5分)
He圧力	: 120kPa(2分) 5kPa/分-180kPa(5分)
気化室温度	: 280
注入法	: スプリットレス(2分)
注入量	: 2μL
[MS]	
インターフェイス温度	: 250
スキャンレンジ	: m/z 35-400
スキャンインターバル	: 0.5秒
[SIM時]	
SIMイオン	: m/z (EI) 159, 229, 356 m/z (NCI) 318, 320
サンプリング間隔	: 0.2秒

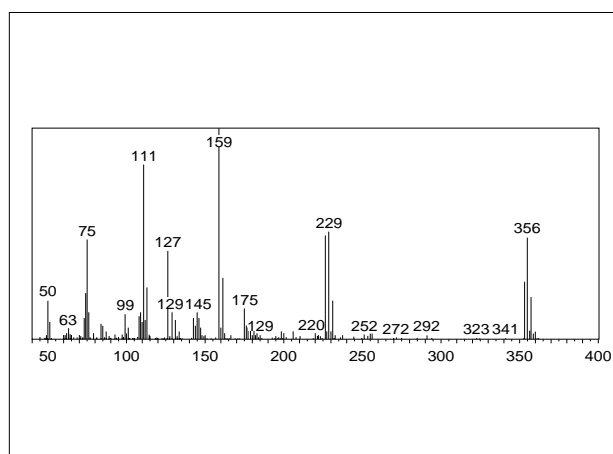


Fig.3 テトラジホンのEIマススペクトル
EI Mass Spectrum of Tetradifon

次に実試料としてキュウリからの抽出物のTICをFig.5に示します。テトラジホンが出現するはずの13.13分に大きなピークが検出されます。そのマススペクトルをFig.6に示し、データ検索結果をFig.7に示します。その結果、このピークは脂肪酸エステル的一种と判断されます。しかし、テトラジホン特有のイオンである m/z 159, 354, 356, 358も出現しており、テトラジホンが検出されていることがわかります。

更により定量精度を高めるため、SIM測定を行いました。標準試料濃度：1ppbの結果をFig.8に、1ppb～1000ppbの検量線をFig.9に示します。良好な直線性が得られています。キュウリからの抽出試料のSIMをFig.10に示します。妨害成分なく検出されます。

このようにGC/MSでは夾雑物が存在しても、特有の質量を測定することで、妨害なく定量も可能です。

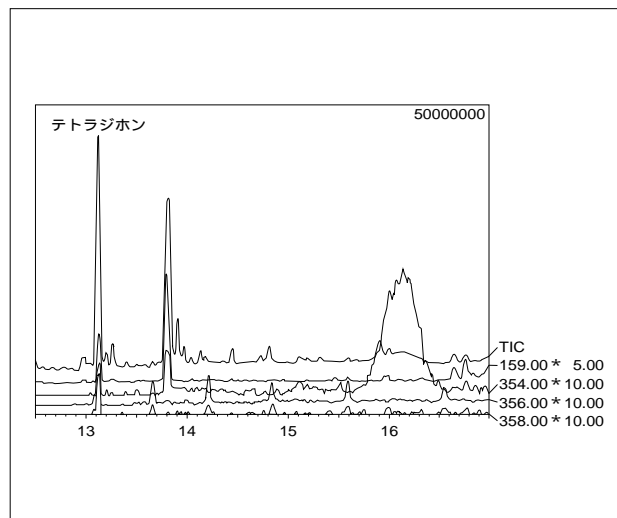


Fig.5 キュウリからの抽出試料のTIC
TIC (EI) of Cucurbituric Acid

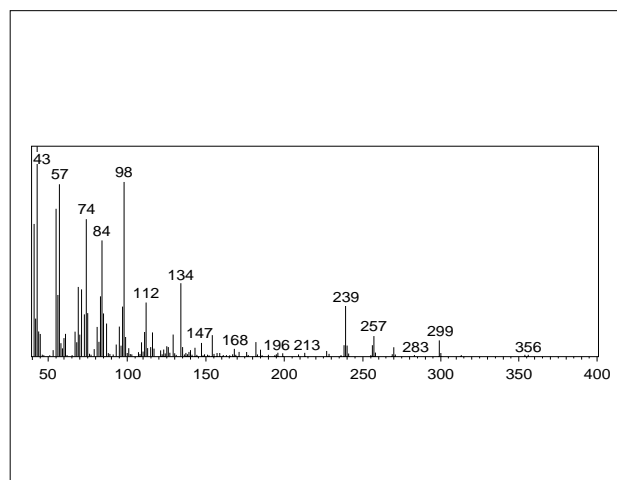


Fig.6 キュウリからの抽出試料のマススペクトル (EI)
Mass Spectrum (EI) of Cucurbituric Acid

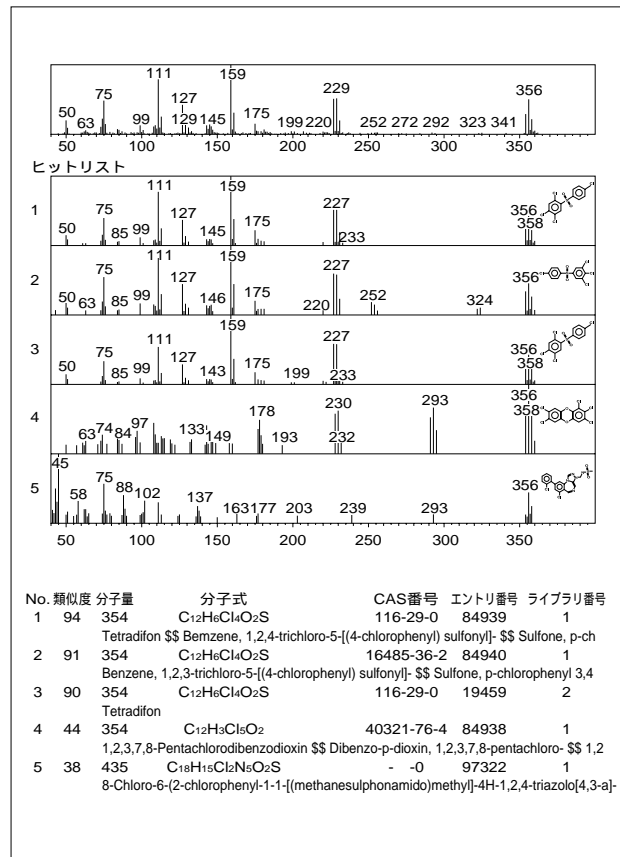


Fig.4 データ検索結果 (EI)
Library Search Results (EI)

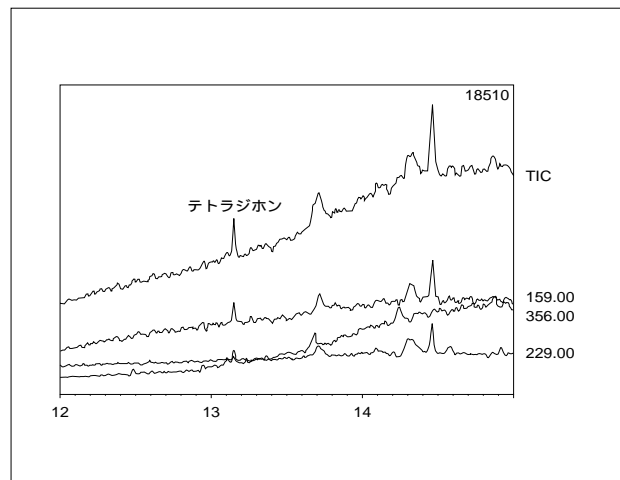


Fig.8 標準試料 (1ppb) のSIM (EI)
SIM (EI) of Standard Sample (1ppb)

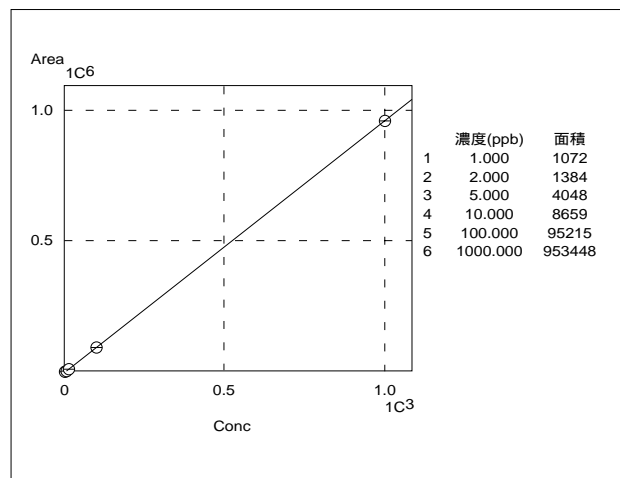


Fig.9 標準試料 (1ppb～1000ppb) の検量線 (EI)
Calibration (EI) Curve for Standard Sample (1～1000ppb)

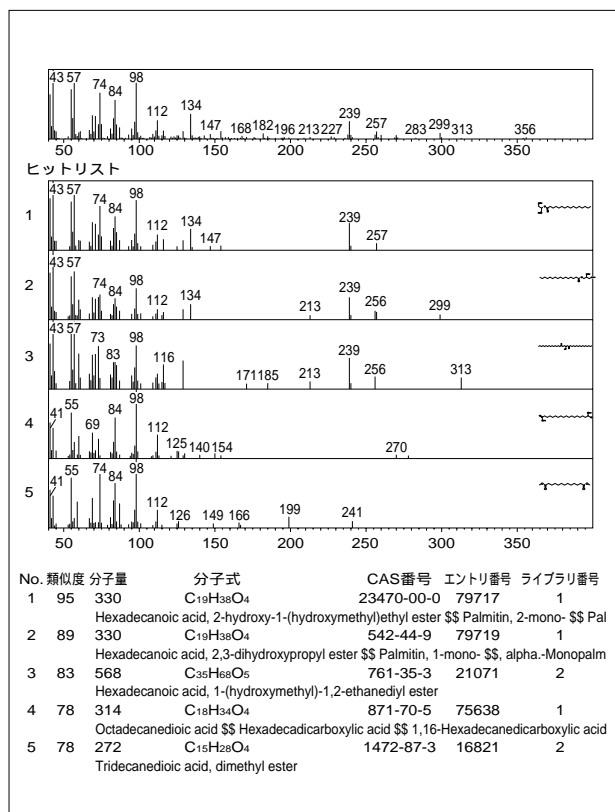


Fig.7 データ検索結果 (EI)
Library Search Results (EI)

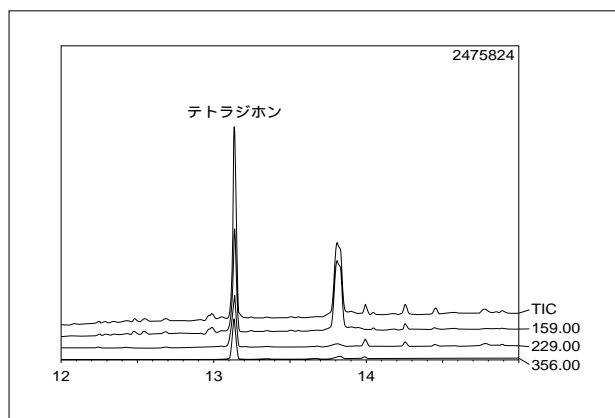


Fig.10 キュウリからの抽出試料のSIM (EI)
SIM (EI) of Cucumber Extract

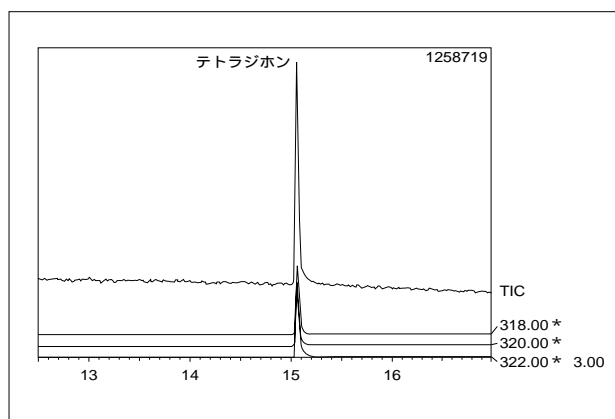


Fig.11 標準試料 (1ppm) のTIC (NCI)
TIC (NCI) of Standard Sample (1ppm)

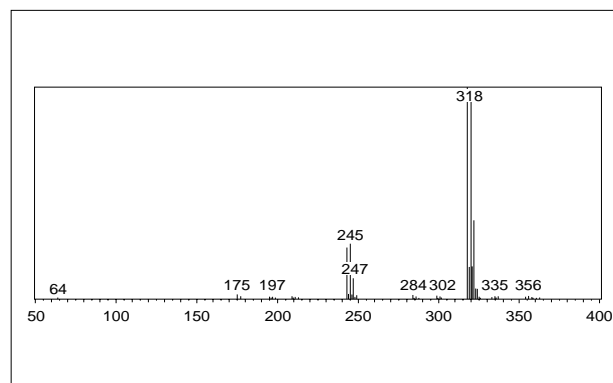


Fig.12 テトラジホンのNCIマススペクトル
Mass Spectrum (NCI) of Tetradifon

NCI法

GC/MSで化合物をイオン化する方法とし、CI法があります。この方法はあらかじめ反応ガス（メタン、イソブタン、アンモニア等）をイオン化し、その中に試料分子を導入します。このイオンと試料の分子反応で試料をイオンにする方法です。

このイオンには正 (+) イオン、負 (-) イオンがあり、CI法においては、正イオンをPCI、負イオンをNCIと区別します。

NCI法の特長は高感度検出と選択性の高い定量性にあります。その例を先程の試料で示します。

NCIによる標準試料のTICをFig.11に、マススペクトルをFig.12に示します。EI法では炭化水素が検出されていましたが、NCI法では全く検出されていません。この理由として、炭化水素は負イオンが出現しないからです。マススペクトルでは (M-Cl): m/z 318, 320, 322が検出されています。キュウリからの抽出試料のTICをFig.13に、テトラジホンが出現する位置のマススペクトルをFig.14に示します。標準試料と同一のマススペクトルが得られ、夾雑物は全く出現していません。

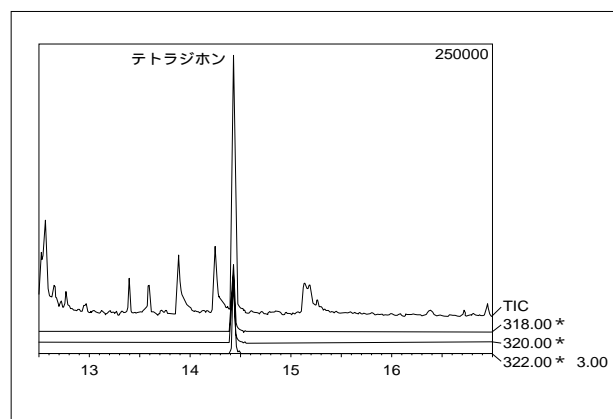


Fig.13 キュウリからの抽出試料のTIC (NCI)
TIC (NCI) of Cucumber Extract

EI法と同様にSIM測定を行ないました。1ppb, 2ppb, 10ppbのSIM結果をFig.15-1, 15-2, 15-3に, 1ppb~100ppbの検量線をFig.16に示します。検出感度はEI法に比べ, 100倍の高感度が得られ, 直線性も良好です。キュウリからの抽出試料のSIMをFig.17に示します。夾雑物の全くないきれいなクロマトグラムが得られます。

このようにNCI法は夾雑物の多い試料で妨害を受けず, しかもEI法に比べ, 約100倍の高感度検出が可能です。

GC/MSによる食品, 野菜等からの農薬測定にはNCI法が不可欠です。

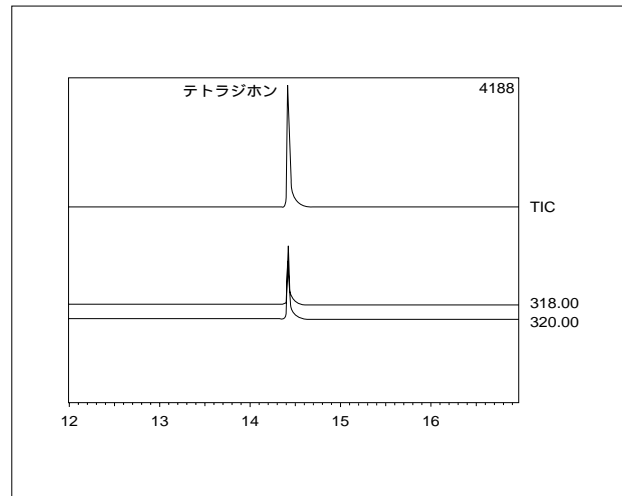
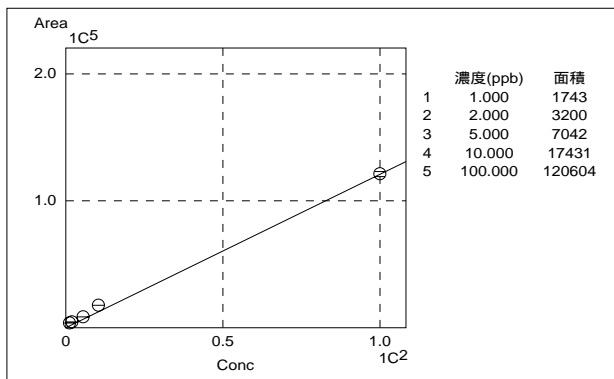
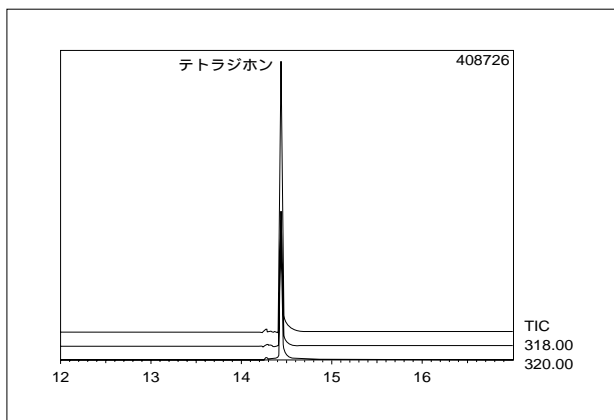
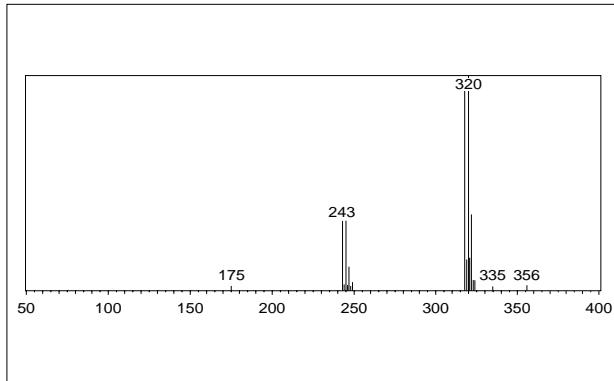


Fig.15-1 標準試料 (1ppb) のSIM (NCI)
SIM Chromatograms (NCI) of Standard Sample

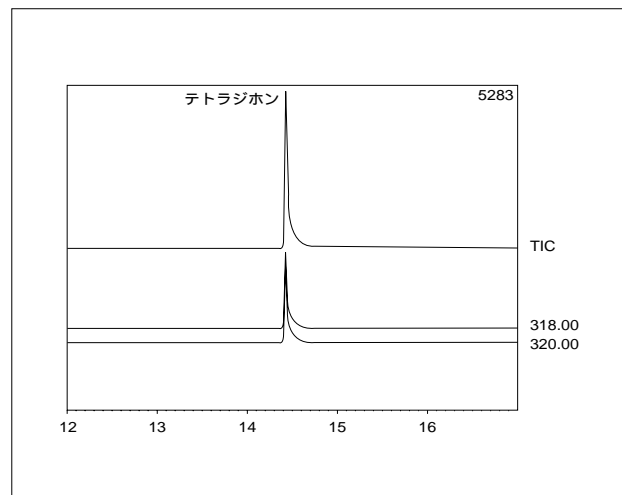


Fig.15-2 標準試料 (2ppb) のSIM (NCI)
SIM Chromatograms (NCI) of Standard Sample (2ppb)

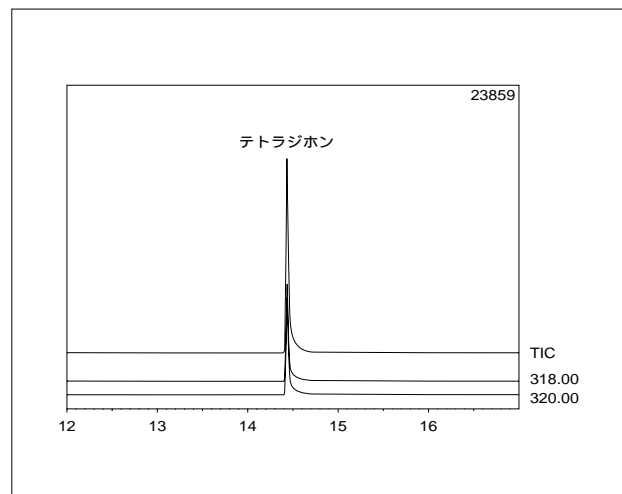


Fig.15-3 標準試料 (10ppb) のSIM (NCI)
SIM Chromatograms (NCI) of Standard Sample (10ppb)

初版発行：1999年6月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており, 予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく, いろいろな情報サービスが受けられます。