

Application News

GC-MS GCMS-QP™2050

GCMS-QP2050による高速ScanおよびSmart SIM+を用いた残留農薬の一斉分析

谷口 百優、高倉 誠人

ユーザーベネフィット

- ◆ Scan/SIM高速切り替えモード (FASST) を用いることで、一度の測定でSIMモードによる定量分析とScanモードによる定性分析が可能です。
- ◆ 世界最速のScan速度30,000 u/secにより、FASST測定を行っても定量精度を損なうことはありません。

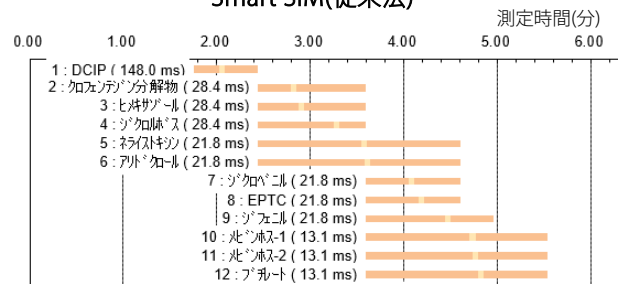
■はじめに

食の安全・安心に対する関心の高まりから、世界的に食品中の残留農薬への規制が強化されています。欧米や日本などではポジティブリスト制度が導入され、数百を超える残留農薬を一斉分析するニーズが高まっています。GCMS-QP2050は、業界最高クラスの感度・高速性・耐久性を兼ね備えており、残留農薬分析をはじめとする様々な分野での多成分一斉分析法に最適な装置です。

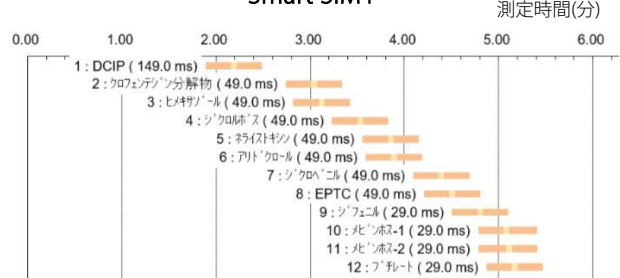


図1 装置外観 (GCMS-QP™2050、AOC-30i/20s U)

Smart SIM(従来法)



Smart SIM+



■ : 実測定範囲、■ : ピークの予測溶出時間、()内 : Dwell時間

図2 SIM測定メソッドの各成分のMS測定時間

■ Smart SIM+機能と高速Scan測定

GCMS-QP2050は、最適なSIM測定メソッドを自動作成するSmart SIM+機能を搭載しています。同機能は各成分の溶出時間に応じた最適なMS測定時間を設定することができます。

図2はSmart SIM+と、従来のSmart SIMのMS測定時間を比較したものです。Smart SIM+は、予測溶出時間近傍のみを測定するため、ピークが共溶出する場合でも十分なDwell時間 (各成分のデータ取り込み時間) を確保できます。そのため対象成分数が増加しても、十分量のイオンを取り込むことができ、シグナル低下を生じることなく再現性の高いデータを取得できます。

一方、農薬成分の種類は膨大なため、そのすべてをSIMやMRMモードで一斉分析することは、十分なDwell時間とデータポイント数を確保できない理由から現実的ではありません。そのため、リスクの高い成分はSIMやMRMモードで定量分析し、それ以外の化合物はScanモードで網羅的に定性分析する、Scan/SIM高速切り替えモード (FASST) が有効です。GCMS-QP2050は、Smart SIM+機能と世界最高レベルの高速Scan性能 (30,000 u/sec) を組み合わせることで、FASST測定でも定量精度を損ないません。本アプリケーションニュースでは、GCMS-QP2050のFASSTモードによる多成分一斉分析法への新たなアプローチをご紹介します。

■ 実験内容

本アプリケーションニュースでは、GCMS-QP2050のFASSTモードで残留農薬の多成分一斉分析を行い、従来機 (GCMS-QP2020 NX) のSIMモードの分析結果と比較しました。標準物質は、PL2005農薬GC/MS Mix 1~7 標準品を混合し、5 ppbとなるように希釈したものを使用しました。実サンプルは、QuEChERS法を用いて抽出した生姜に先述の農薬混合標準液、およびDichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) を添加したものを使用しました (それぞれ終濃度が5 ppbおよび500 ppbになるように添加)。

分析用データベースには、GCMS(/MS)用農薬一斉分析データベースSmart Pesticides Database Ver.2を用いました。GC-MSの分析条件は表1に示しました。

表1 分析条件

GC-MS	: GCMS-QP2050 (TMP exhaust: 255 L/sec) or GCMS-QP2020 NX
[GC]	
Column	: SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
Insert	: Topaz Liner Splitless Single Taper
Inlet temp.	: 250 °C
Injection volume	: 1 μL
Injection	: Splitless (High pressure 250 kPa)
Carrier gas	: Helium
Control mode	: Constant linear velocity
Oven temp.	: 90 °C (1 min) – (30 °C/min) – 130 °C – (10 °C/min) – 320 °C (3 min)
[MS]	
IF temp.	: 290 °C
Ion source	: 230 °C
Ionization mode	: EI
(GCMS-QP2050)	
Mode	: FASST (Scan/SIM)
Scan range	: <i>m/z</i> 35 – 500
Scan speed	: 30,000 u/sec
(GCMS-QP2020 NX)	
Mode	: SIM

つぎに、ピーク面積値の再現性を比較しました(表2)。GCMS-QP2050およびGCMS-QP2020 NXで、農薬358成分のうち94%にあたる337成分でRSDが10%以下でした。RSDが10%より大きく20%以下を示した成分はGCMS-QP2050で20成分、GCMS-QP2020 NXで18成分となり、同等の結果が得られました。RSDが20%より大きかった成分は GCMS-QP2050で1成分、GCMS-QP2020 NXで3成分でした。以上の結果よりGCMS-QP2050のFASST測定では、GCMS-QP2020 NXのSIM測定のみの場合と同等のピーク面積値再現性が得られることが示されました。また表2には、生姜中で検出できた農薬混合標準液(試料導用量5 pg)のピーク面積値の再現性も示しています。GCMS-QP2050は、複雑なマトリックス中でも影響を受けずに高い再現性を維持しました。

表2 農薬標準液(試料導用量5 pg)のピーク面積値の再現性

RSD	GCMS-QP2050 (マトリックス無)		GCMS-QP2020 NX (マトリックス無)		GCMS-QP2050 (生姜中)	
	成分数	割合(%)	成分数	割合(%)	成分数 ^{*1}	割合(%)
≤10%	337	94	337	94	145	99
≤20%	20	6	18	5	1	0.7
20%<	1	0.3	3	0.8	0	0

*1 分解物や代謝物などの分解しやすく試料中での安定性が悪い成分(ジオキサチオン分解物など)は除外

■従来法とのSIMデータの比較

350種以上の農薬を対象としてGCMS-QP2050のFASST測定SIMデータ、およびGCMS-QP2020 NXのSIMデータを比較しました。両者の平均Dwell時間(各成分のDwell時間の平均)はそれぞれ9.2 msecと7.5 msecになりました。GCMS-QP2050では平均Dwell時間が1.7 msec以上向上しており、より長いDwell時間を確保できました。データは示していませんが、このときのループタイムやデータポイント数は同等でした。

■補足

Scan/SIM高速切り替え分析では、図3のようにScan分析とSIM分析を交互に実施してデータ取得を行います。一般的にScan/SIM高速切り替え分析はSIM分析のみの場合よりもループタイム(1イオンに対して測定を繰り返す時間間隔)が長く、データポイント数が少なくなり、結果としてSIMモードの面積再現性が悪くなる場合があります。

GCMS-QP2050はScan速度30,000 u/secが可能のため短いデータ取り込み時間でもScanデータを取得できます。本アプリケーションニュースではFASST測定におけるScanモードのデータ取り込み時間(イベント時間)を0.025 secに抑えることで、SIM分析と同等のループタイムやデータポイント数を確保することができました。

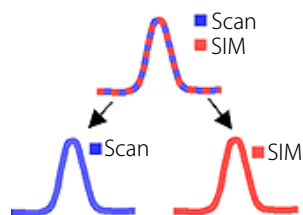


図3 Scan/SIM高速切り替え分析におけるデータ取得の概要

■高速Scanデータによるピーク同定アシスト機能

ワークステーションLabSolutions GCMSの再解析プログラムでは、図4に示したようにSmart Pesticides Databaseに登録された標準スペクトル(図4(2))を参照しながら、Scan測定で取得したマススペクトル(図4(1))およびSIM測定で取得したクロマトグラム(図4(3))を表示できます。ピーク溶出時間とSIMデータのイオン比だけでなくScan測定のスペクトルパターンも参照しながらピーク同定を行うことで、誤同定リスクを低減できます。図5は100 ppb Methyl DemetonのScan/SIM高速切り替え測定の結果と標準スペクトルを示しています。図5(1)のSIMデータを見ると予測溶出時間付近で2つのピークが検出されています。両ピークとも類似のイオン比を有しており、SIMデータのみではどちらがMethyl Demetonであるかの判断が困難でした。そこで各ピークのScanデータを標準スペクトル(図5(2))と比較しました。その結果、図5(3),(4)に示したようにピークaの方がピークbよりも標準スペクトルに類似しており、ピークaがMethyl Demetonであると判断できました。

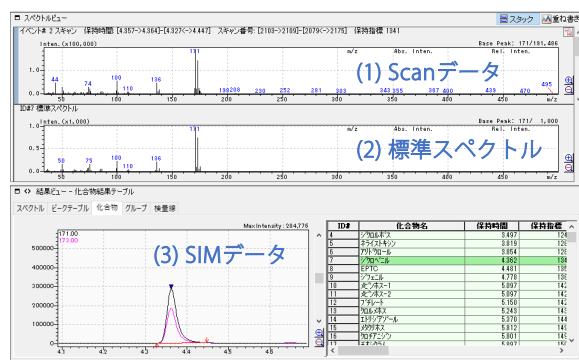


図4 LabSolutions GCMSの再解析プログラム画面

(1) SIMデータ

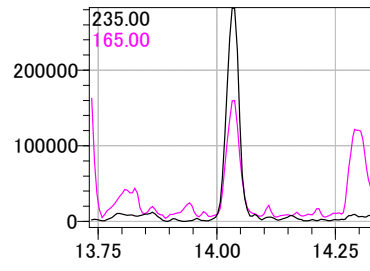
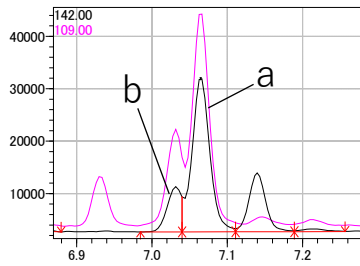
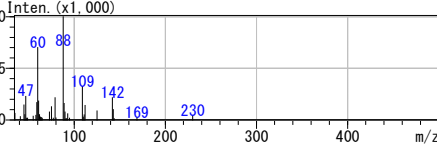
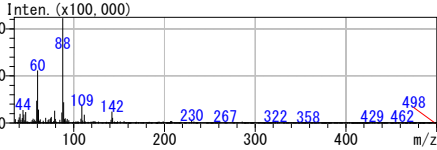


図7 Scan分析したDDTのクロマトグラム

(2) Methyl Demetonの標準スペクトル



(3) Scanデータ_ピークa



(4) Scanデータ_ピークb

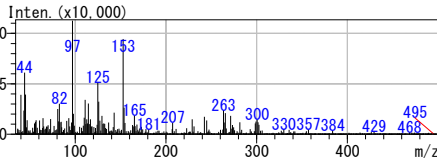
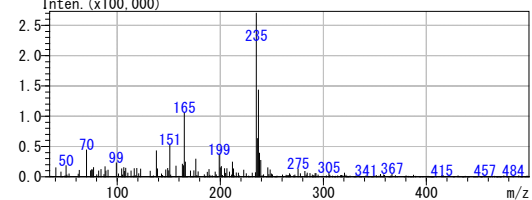


図5 Methyl DemetonのFASST測定の結果と標準スペクトル

(1) FASST測定で得られたマスペクトル



(2) NISTライブラリのマスペクトル

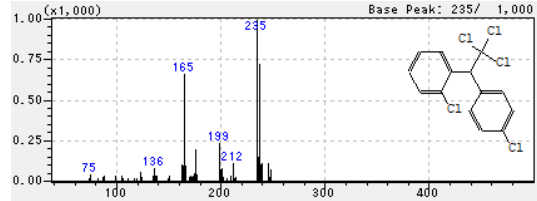


図8 DDTのマスペクトル

ライブラリ検索結果

レポート(R)	表示(V)	化合物情報(C)	スペクトル(S)	ヘルプ(H)
ヒット番号	保持指標	化合物名	分子量	分
1	2267	o,p'-DDT \$\$\$\$ Benzene, 1-chloro-2-[2,2,2-tri	352	C14H9Cl
2	2251	1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane	318	C14H10Cl
3	2387	p,p'-DDT \$\$\$\$ Benzene, 1,1'-(2,2,2-trichloroet	352	C14H9Cl
4	3746	[4-(1R)-4-chlorophenyl]methyl-1-piperazin	474	C22H24N2

図9 NISTライブラリ検索の結果

■高速Scanデータを活用した残留農薬検査

Smart Pesticides Databaseでは、選択した測定モードに応じて、自動で最適な測定条件と解析パラメーターが分析メソッドに設定されます。

本アプリケーションニュースでは、生姜サンプルに添加したDDTをFASST測定のScanモードで検出できるかどうかを確認しました。あらかじめ図6に示したように、DDTの測定モードをScanに設定し、FASST測定を行いました。その結果、図7に示したようにあらかじめ設定されたDDTの予測溶出時間に、定量イオンおよび確認イオンのピークが検出できました。また図9に示したように、このピークのマスペクトル(図8(1))をライブラリ検索することで、より精度の高い定性解析を実施することができました。このように、検出リスクが低い成分や優先度の低い成分は、Smart Database™上でScanに設定しておくだけで、簡単に検査対象に加えることが可能です。

■まとめ

GCMS-QP2050を用いた残留農薬一斉分析において、良好な面積再現性と定量精度が得られました。また、SIMデータだけでは同定が難しい成分でも、Scanデータのマスペクトルを標準スペクトルと比較することで正しく同定することができました。さらに、優先度の低い成分はScanモードのデータを用いて定性解析することができました。

このようにGCMS-QP2050は、Smart SIM+機能と世界最高峰の高速Scan性能により、FASST測定による多成分一斉分析においても、SIMモードでは十分なDwell時間を確保し、高い定量性を維持します。またScanモードのデータを活用することで、SIMデータの確実な成分同定や、より広範な成分を対象とした一斉検査が可能になります。GCMS-QP2050は、様々な分野の多成分一斉分析にご使用いただけます。

シリアル番号	タイプ	測定モード	ISTDグループ	識別濃度 (IS)	メソッド番号	化合物名 (J)	保持指標 1	保持指標 2	保持指標 3	スキャン, SIM用m/z								
										イオン1	イオン2			イオン3				
メソッド	メソッド	メソッド	タイプ	m/z	比率	タイプ	m/z	比率	タイプ	m/z	比率	タイプ	m/z	比率				
492	Target	SIM	1	167	1	167	3125	3117	3112	T	383.0	100.00	Ref.1	171.0	78.40	197.0	72.00	
493	Target	SIM	1	167	1	167	3145	3140	3132	T	301.0	100.00	Ref.1	303.0	34.80	387.0	32.80	
494	Target	SIM	1	167	1	167	3191	3181	3171	T	125.0	100.00	Ref.1	127.0	32.00	375.0	24.80	
495	Target	SIM	1	167	1	167	3208	3199	3191	T	330.0	100.00	Ref.1	358.0	32.80	332.0	33.80	
496	Target	SIM	1	167	1	167	3240	3232	3218	T	403.0	100.00	Ref.1	406.0	44.24	56.0	151.52	
330	Target	Scan	1	167	1	167	2280	2269	2253	T	236.0	100.00	Ref.1	237.0	61.20	Ref.2	166.0	40.80
1	SIM	1	167	1	167	887	887	887	T	116.0	100.00	Ref.1	100.0	98.35	Ref.2	68.0	137.36	
3	SIM	1	167	1	167	1134	1135	1131	T	68.0	100.00	Ref.1	80.0	15.26	Ref.2	65.0	11.24	
6	SIM	1	167	1	167	1240	1231	1229	T	141.0	100.00	Ref.1	94.0	337.84	Ref.2	95.0	208.11	

図6 Smart Database™を介した化合物テーブルの作成

GCMS-QP、Smart Databaseは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ GCMS-QP™2050
ガスクロマトグラフ質量分析計



▶ Smart Pesticides
Database Ver.2
GC/MS 残留農薬分析用データベース

関連分野

▶ 食品・飲料

▶ 残留農薬分析

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ