

DMI / GC-TOFMS による 食品中の Red List である有機リン系農薬の分析

Dr Alex Waggot, Mountainhealth Services Ltd., Letchworth, UK
Diane Turner, Anatune Ltd., Cambridge, UK

- 前処理不要、または簡易前処理のみ
- GC-TOFMS (ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析装置) による高速分析
- スペクトル デコンボリューションによる自動データ処理

はじめに

食品中の対象化合物の分析は非常に困難で、マトリックスが脂肪を含有する場合は更に難しくなります。試料抽出および洗浄の過程で、対象検体が失われたり、マトリックスが高濃度で抽出物に残留したりすることで、GC-MS での分析が困難になります。ここでは、Difficult Matrix Introduction (DMI) / GC-TOFMS による 3 試料中の Red List にある 4 種類の有機リン系農薬を分析して得たクロマトグラムを紹介しています。DMI により、試料を直にまたは洗浄を行っていない抽出物から対象化合物を分離できます。温度を制御して、不揮発性物質をマイクロバイアルに留めながら対象化合物を完全にカラムへと移行させます。半揮発性マトリックス化合物も移行しますが、TOFMS は例えクロマトグラフ分解能が相当に低くても、同時に溶出するマトリックス由来の夾雑物から対象検体を分解するためのスペクトルデコンボリューションが可能です。高速データ取込速度により試料の分析時間を短縮しています。そのため高流量およびオープン温度の高速昇温が可能です。ChromaTOF® ソフトウェアを使うことで更に自動ピーク検出、スペクトル デコンボリューション、およびライブラリ サーチなどのデータ処理時間を短縮することができます。

装置

- ATASGL Focus Robotic Sample Processor with DTD option
- ATASGL Optic 3 programmable injector
- Agilent 6890N Gas Chromatograph
- LECO Pegasus® III GC-TOFMS with ChromaTOF Software

試料

- 5ppm のジクロロボス、フェニトロチオン、マラチオン、アジンホスメチルを含むオリーブオイル
- 5ppm のジクロロボス、フェニトロチオン、マラチオン、アジンホスメチルを含むチョコレート DCM 抽出液
- 5ppm のジクロロボス、フェニトロチオン、マラチオン、アジンホスメチルを含む粉末状のチョコレート

手順

- DTD ライナーを準備します。
- 2mL バイアルに液体試料を入れ、セカンド オートサンプラー トレーに置きます。
- 固体試料は、マイクロバイアルに入れ重さを量り（1～2mg）ふたをします。
- Focus が液体試料を採取し、使用済みのライナーをインジェクターから取り除き、新しいライナーをインジェクターに挿入した後、試料をマイクロバイアルに注入します。
- DTD ヘッドが閉じ、混入空気が排出されます。
- 対象化合物を試料から分離しカラム ヘッドに移行します。不揮発性物質はマイクロバイアルに留まります。
- TOFMS による高速分析
- 自動ピーク検出、スペクトル デコンボリューション、およびライブラリサーチ
- DTD マグネット キャップを取り外し、マイクロバイアルを廃棄します。ライナーは再使用可能です。

結論

DMI/GC-TOFMS は、困難な分析や複雑な試料に力を発揮します。試料前処理、分析、およびデータ処理にかかる時間を短縮し、自動ピーク検出およびデコンボリューションを使用してマトリックスの下に埋もれた対象化合物を見つけることができます。そのため手間のかかるマトリックス由来のバックグラウンドの除去を行なう必要がありません。

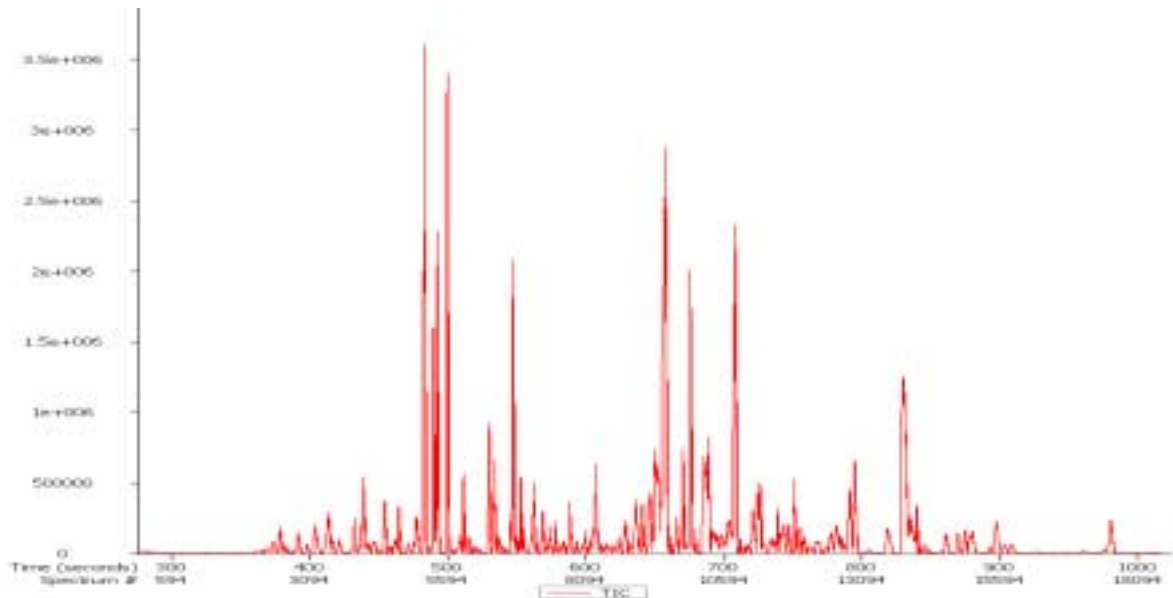


図1 5ppmのジクロロポス、フェニトロチオン、馬拉チオン、アジンホスメチルを含むオリーブオイルのTICクロマトグラム

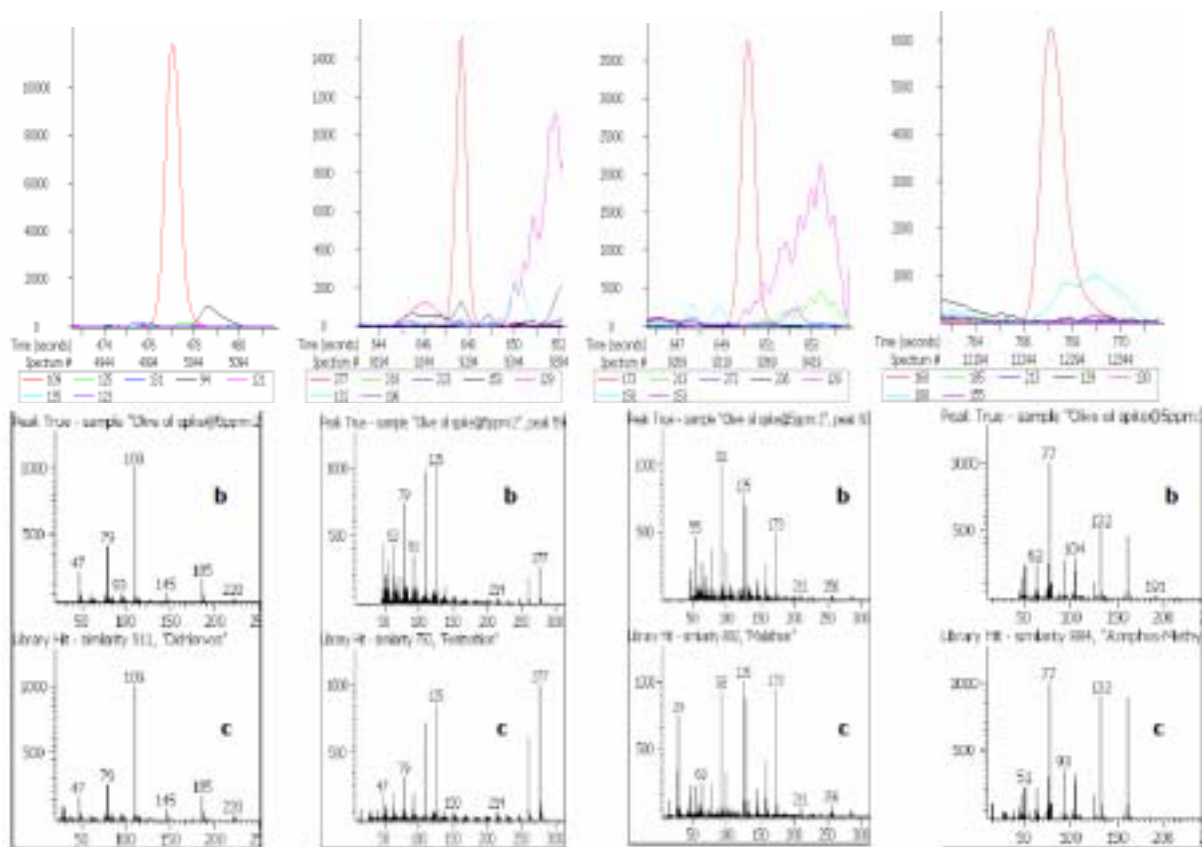


図2 ジクロロポスのピーク

- a) 109 ion in red Rt 477s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 91.1%

図3 フェニトロチオンのピーク

- a) 277 ion in red Rt 647s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 75%

図4 マラチオンのピーク

- a) 173 ion in red Rt 650s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 80.2%

図5 アジンホスメチルのピーク

- a) 160 ion in red Rt 767s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 88.4%

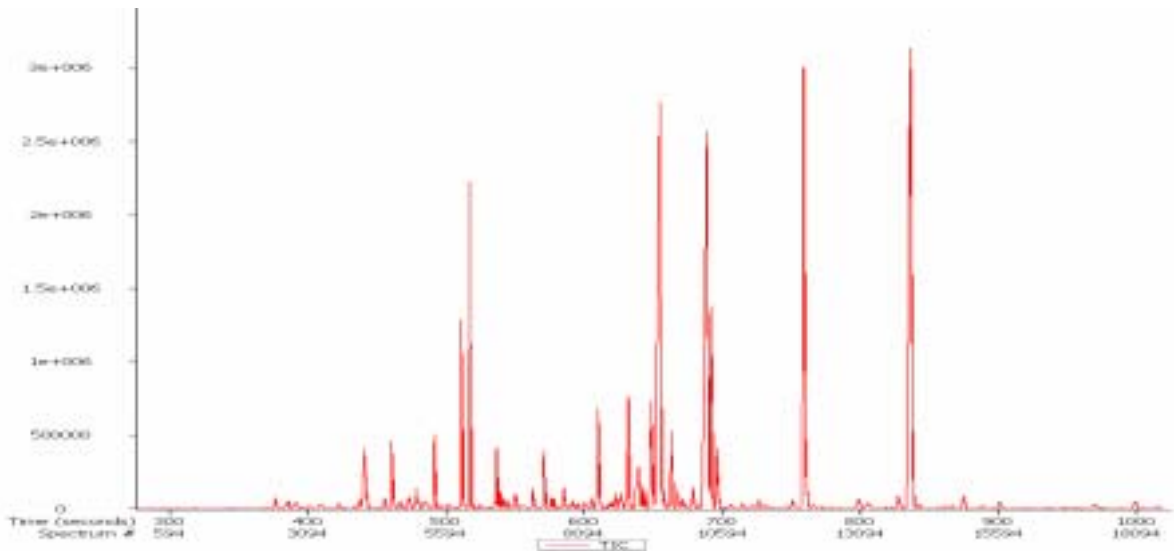


図6 5ppmのジクロロボス、フェニトロチオン、マラチオン、アジンホスメチルを含むチョコレート DCM 抽出液の TIC クロマトグラム

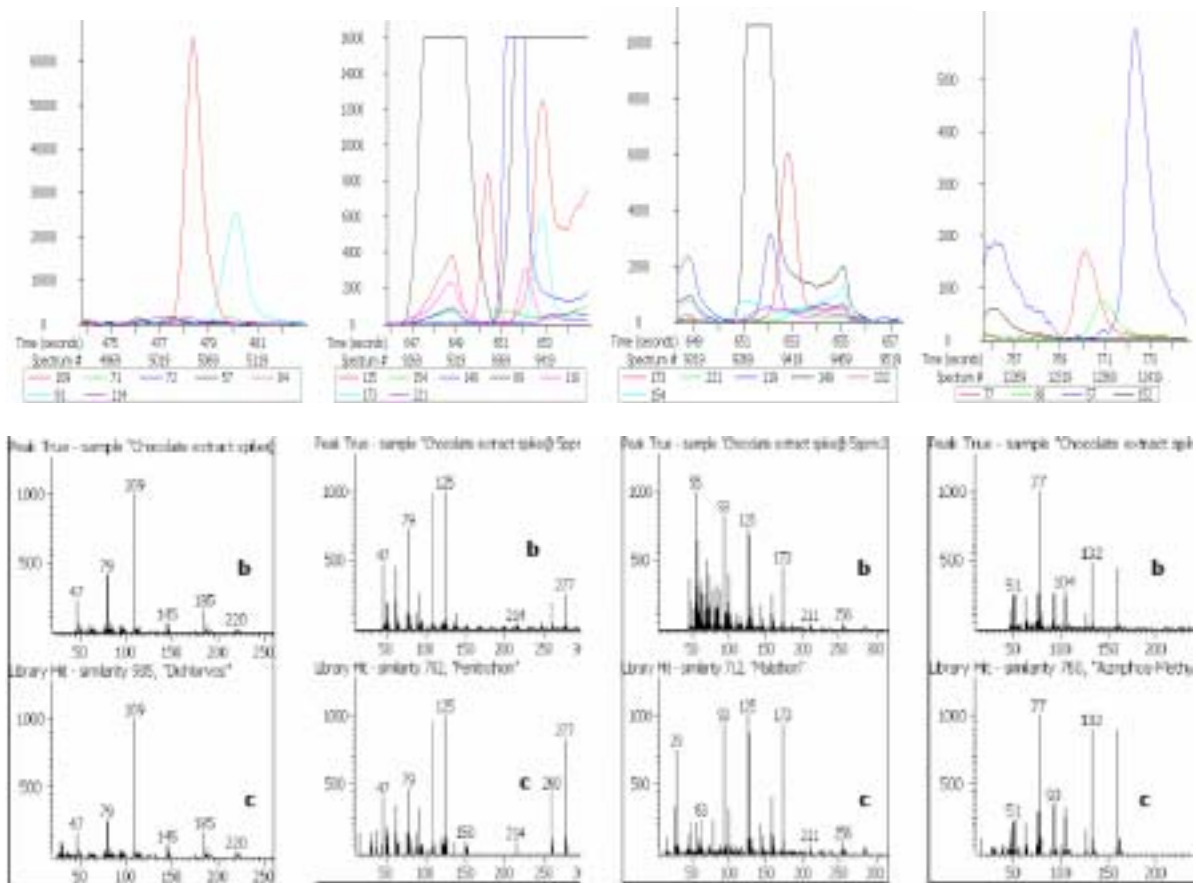


図7 ジクロロボスのピーク

- a) 109 ion in red Rt 478s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 93.5%

図8 フェニトロチオンのピーク

- a) 125 ion in red Rt 650.5s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 78.2%

図9 マラチオンのピーク

- a) 173 ion in red Rt 653s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 71.2%

図10 アジンホスメチルのピーク

- a) 77 ion in red Rt 770s
- b) deconvoluted mass spectrum
- c) library hit of 76%

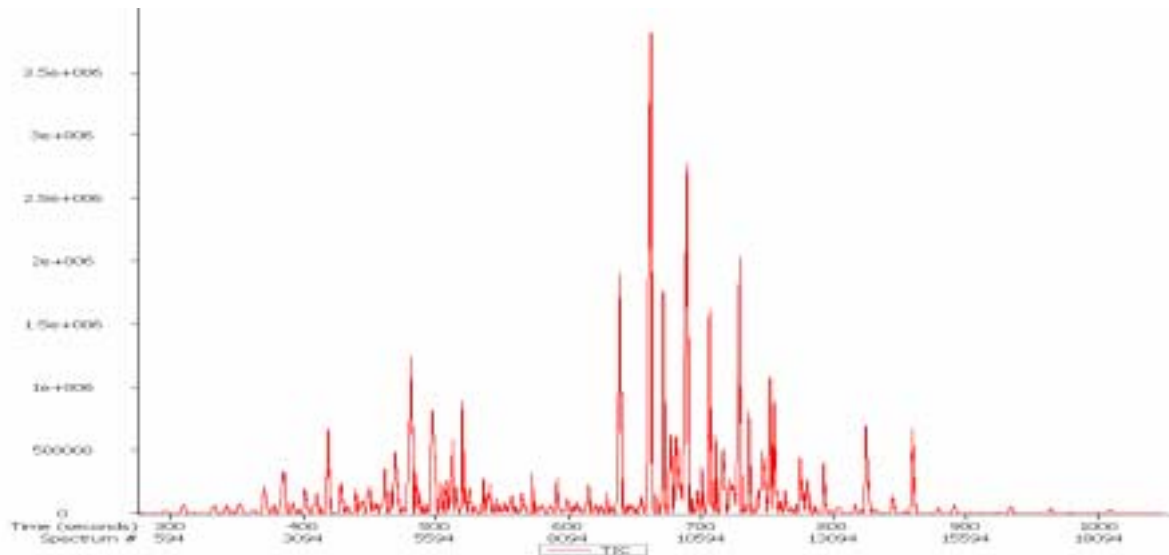


図 11 5ppm のジクロロポス、フェニトロチオン、マラチオン、アジンホスメチルを含む粉末状のチョコレート の TIC クロマトグラム

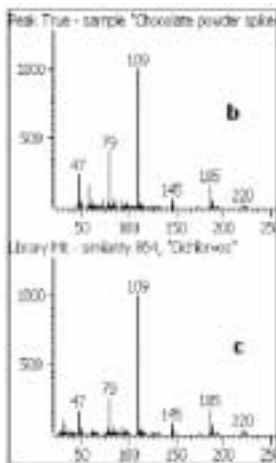
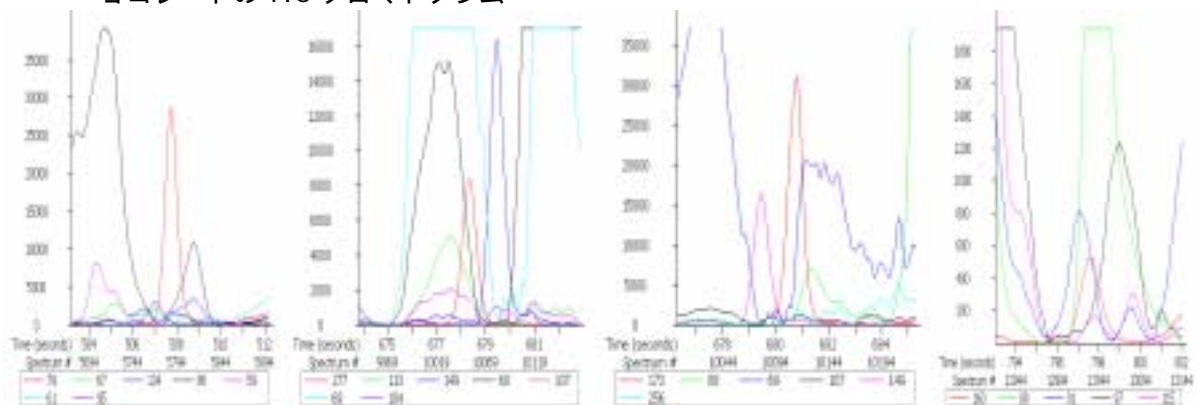


図 12 ジクロロポスのピーク
 a) 79 ion in red Rt 508s
 b) deconvoluted mass spectrum
 c) library hit of 86.4%

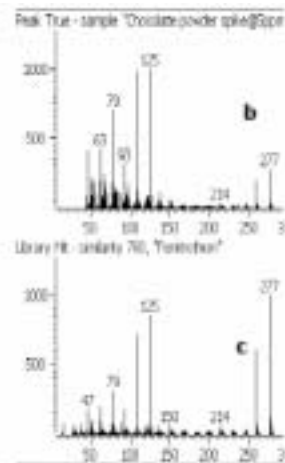


図 13 フェニトロチオンのピーク
 a) 277 ion in red Rt 678s
 b) deconvoluted mass spectrum
 c) library hit of 76%

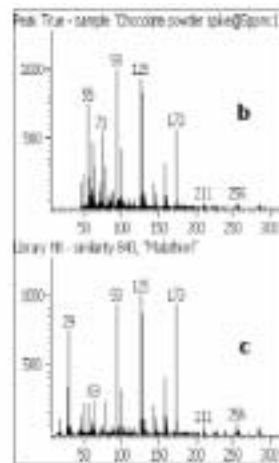


図 14 マラチオンのピーク
 a) 173 ion in red Rt 681s
 b) deconvoluted mass spectrum
 c) library hit of 84%

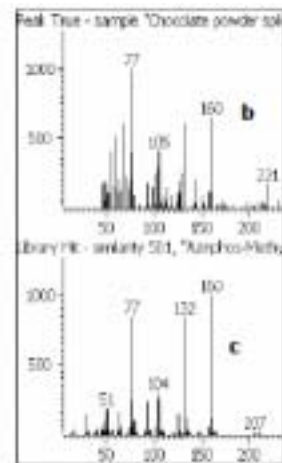


図 15 アジンホスメチルのピーク
 a) 160 ion in red Rt 797.5s
 b) deconvoluted mass spectrum
 c) library hit of 50.1%

分析条件

液体試料

Method: DMI 1 μ L
Mode: Expert
Equilibration Time: 5 s
End Time: 17 min
Initial Temperature: 35°C
Delay: 20 s
Ramp Rate: 5°C/s
Final Temperature: 280°C
Column Flow: 1 mL/min constant
Sweep Split Flow: 100 mL/min
Splitless Time: 3.5 min
Split Flow: 50 mL/min

粉末試料

Method: DMI powder
Mode: Expert
Equilibration Time: 5 s
End Time: 17.5 min
Initial Temperature: 35°C
Delay: 20 s
Ramp Rate: 16°C/s
Final Temperature: 250°C
Desorption Column Flow: 0.3 mL/min

Desorption Time: 2.5 min
Transfer Column Flow: 2 mL/min
Transfer Time: 2 min
Column Flow: 1 mL/min constant
Sweep Split Flow: 100 mL/min
Desorption Split Flow: 10 mL/min
Split Flow: 50 mL/min

オープン

Column: DB5-MS 20 m x 0.18 mm ID x 0.18 μ m
Initial Temperature: 40°C
Initial Time: 4 min (4.5 min powder)
Ramp Rate: 20°C/min
Final Temperature: 280°C
Final Time: 1 min

TOFMS

Low Mass: 45
High Mass: 400
Acquisition Rate: 20 spectra/s
Transfer Line: 260°C
Ion Source: 230°C
Solvent Delay: 4.6 min

LECO ジャパン合同会社

〒140-0002 東京都品川区東品川1-31-5

Tel 03-5782-7800 Fax 03-5782-7801



LECO Corporation • 3000 Lakeview Ave. • St. Joseph, MI 49085-2396
Phone: 800-292-6141 • Fax: 269-982-8977 • info@leco.com • www.leco.com
ISO-9001:2000 • No. FM 24045

LECO is a registered trademark of LECO Corporation

