

## JMS-T100GCV Application Data

GC-HRTOF-MS を用いた茶中  
ピラゾール系農薬の FastGC 測定 『定量分析』

## 【はじめに】

近年、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) の性能向上により、GC と TOF-MS を組み合わせた GC-TOF-MS が開発された。TOF-MS は従来の質量分析計よりも高速なデータ取得が可能であり、その利点を活かした FastGC 法との組み合わせに、最も適した GC-MS 装置である。加えて高分解能型 (HR) TOF-MS は、高分解能で高質量精度なスペクトルを得ることが可能である。

本 MS Tips では、FastGC/HRTOF-MS 法による茶試料中のピラゾール系農薬 (フィプロニル、エチプロール、ピラフルフェンエチル、テブフェンピラド) の定性・定量分析を行い、短時間分析法と高感度分析法としての有用性を確認したので紹介する。

## 【試料及び条件】

測定条件を Table1 に示す。試料調製は、茶試料 5g を『GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)』に基づいて行った (n=3)。また農薬成分を、調製溶液中で各 0.01、0.05、0.1 ppm となるよう添加した。これは茶本来の試料中濃度に換算すると 4、20、40ppb 相当の濃度である。

## 【結果及び考察】

Fig.1 に試料溶液中 0.01ppm (茶試料中 4ppb 相当) のフィプロニル質量スペクトルの拡大図を示す。質量スペクトル中には目的成分である  $m/z$  254.97 と、夾雑成分である  $m/z$  255.21 が観測されている。これらのイオンは四重極型 MS のような低分解能 MS では、農薬成分と夾雑成分が同じ  $m/z$  255 として観測されてしまうが、Fig.1 に示すように HR-TOF-MS では、農薬成分と夾雑成分をそれぞれ分離して観測出来た。それゆえ夾雑成分の影響を排除した高分解能マスクロマトグラム (作成  $m/z$  範囲が  $\pm 0.05$ ) の作成が可能であった。

Table 1 GC/MS measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
Quantitative software	Escore (JEOL Ltd.)
Injection mode	Splitless
Injection temp.	250
Oven temp. program	40 (1min) 50 /min 300 (3.8min)
Injection volume	1 $\mu$ L
Column	DB-5, 10m $\times$ 0.18mm, 0.18 $\mu$ m
Carrier gas	He, 0.7mL/min, Constant flow
Ionization mode	EI+, 70eV, 300 $\mu$ A
Ion source temp.	250
m/z range	$m/z$ 35 - 500
Spectrum recording time	0.1sec

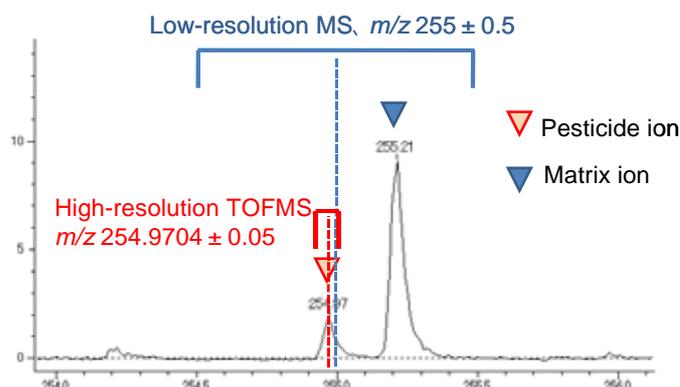


Fig.1 Mass spectrum of Fipronil.

Fig.2 に各農薬成分の高分解能マスクロマトグラムを、Fig.3 にマトリックス検量線を、Table2 に各濃度における再現性(n=3)を示す。

今回測定したピラゾール系農薬の中で、フィプロニルは基準値として 2ppb が、ピラフルフェンエチルは一律基準の 10ppb が規定されており、これら 2 種の農薬については、特に高感度な測定が求められる。Fig.2 中には試料溶液中 0.01ppm (茶試料中 4ppb) のマスクロマトグラム S/N(3 回平均)を示しているが、フィプロニル、ピラフルフェンエチル共に S/N300 弱が得られており、上記した基準値付近においても、十分な感度をもって測定が可能ながかった。また Fig.3 にはマトリックス検量線を示しているが、各農薬成分において、相関係数 0.997 以上の良好な直線性が確認出来た。Table2 には n=3 での再現性を示しているが、殆どのケースにおいて変動係数 (C.V. (%)) 10% 以下の、良好な再現性が確認出来た。

JMS-T100GCV は、FastGC 条件下であっても十分なデータポイント数をもって測定が可能であり、また夾雑成分の多い実試料においても、定量分析が充分可能であった。

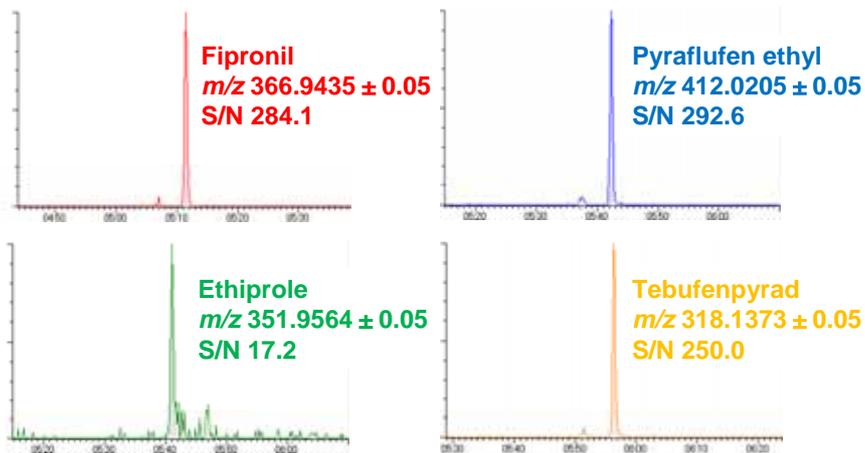


Fig.2 High-resolution Mass chromatograms of 0.01ppm

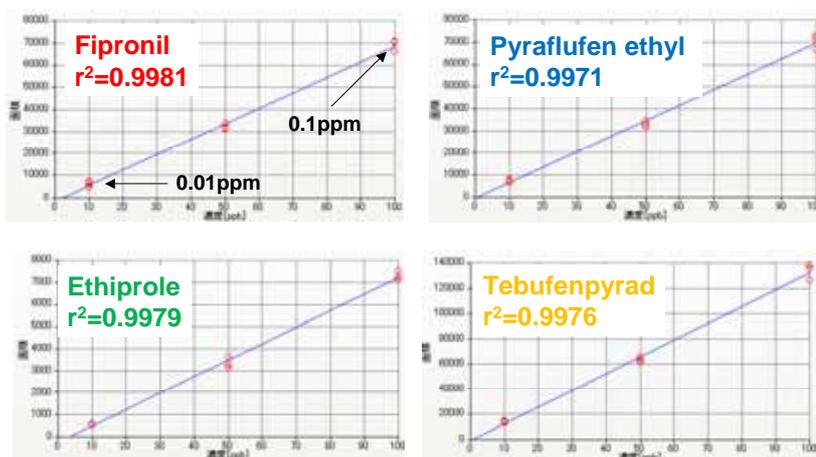


Fig.3 Calibration curves

Table 2 Results of quantitative analysis.

ppm	No.	Fipronil	Ethiprole	Pyraflufen ethyl	Tebufenpyrad
0.01	1	9.39	10.51	10.47	10.58
	2	11.37	10.51	11.49	11.26
	3	11.81	11.85	11.65	10.8
	Ave.	10.86	10.96	11.20	10.88
	C.V. (%)	11.87	7.06	5.71	3.19
0.05	1	49.73	47.36	49.57	49.84
	2	46.78	45.64	46.1	47.06
	3	47.37	51.84	49.57	48.35
	Ave.	47.96	48.28	48.41	48.42
	C.V. (%)	3.25	6.63	4.14	2.87
0.1	1	101.06	99.98	104.01	102.29
	2	95.44	98.32	95.63	95.43
	3	101.66	104	103.25	104.39
	Ave.	99.39	100.77	100.96	100.70
	C.V. (%)	3.45	2.90	4.59	4.65

【参考文献】

生方他、第 97 回日本食品衛生学会学術講演会要旨集 p20(2009)