

JMS-T100GCV Application Data

残留農薬分析における Fast GC カラムの選択

【はじめに】

環境及び食品中の農薬分析において、一般的に GC での測定対象農薬の GC/MS 測定時間は約 30 分以上を要する。一方で、農薬分析全体のスループットを向上させるためには、GC/MS 測定時間を短くする事が、一つの手段になると考えられる。GC/MS 測定時間を短縮する為には、GC カラムの長さを短く且つ内径を細くし、さらに GC オープンの昇温速度を上げる『FastGC 法』が有効である。

本 MS Tips では、従来農薬分析においてよく用いられている 30 m length, 0.25 mm I.D. のカラムに対して、長さや内径がやや短くて細い 20 m length, 0.18 mm I.D. と、カラム長さが半分で内径は同じ 15 m length, 0.25 mm I.D. の、2 種類のカラム条件における Fast GC 測定条件の検討及び最適化を行った。

【試料及び条件】

測定条件は以下の通りである。

Table 1 GC-HRTOFMS measurement conditions.

Sample :	Pesticides standard solution (KANTO CHEMICAL CO., INC.)
Instrument :	JMS-T100GCV "AccuTOF GCv" (JEOL Ltd.)
GC column :	DB-5msUltraInert, 20 m length, 0.18 mm I.D., 0.18 µm film thickness DB-5msUltraInert, 15 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness
Oven temp. : program	20 m カラム : 60 °C (1 min)→35 °C/min→140 °C→18 °C/min→300 °C (2 min) 15 m カラム : 50 °C (1 min)→45 °C/min→140 °C→23 °C/min→300 °C (2 min)
Carrier gas :	20 m カラム : 0.72 mL/min (He, Constant Flow) 15 m カラム : 1.0 mL/min (He, Constant Flow)
Inlet condition :	Splitless (1 or 2 µL, 250°C)
Ionization :	EI+ (70 eV, 300 µA)
Spec. recording time :	0.1 sec (10 spectra/sec)
m/z range:	m/z 35-400

【結果及び考察】

《オープン初期温度と注入量の検討》

今回用いた試料溶媒は、アセトン/ヘキサン=1/1、ジクロロメタンの 2 種類とした。2 種類の溶媒で調整した試料に対して、オープン初期温度を 50, 60, 70 °C とし、注入法を Splitless、注入量を 1 又は 2 µL とした際の、最も溶出の早かったジクロルボス (100 ppb) のピーク形状を評価した。得られたクロマトグラムを Fig. 1, 2 に示す。

その結果、20 m length, 0.18 mm I.D. のカラムにおいては、初期温度や注入量の組み合わせによってはピーク形状がリーディングして観測された。一方、15 m length, 0.25 mm I.D. のカラムにおいては、初期温度によってはピーク形状がテーリングしたものの、リーディングすることは無かった。これはカラム内径の違いにより、試料負荷量や、フラジッドゾーンなどに違いが生じていることが原因と考えられる。

《オープン昇温条件の検討》

オープン昇温プログラムについては、『上水試験方法 2001 年版—追補版』記載の GC 条件を参考にし、設定した。従来使用されているカラム 30 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness と同等の分離が得られるよう条件を決定したが、最も溶出の遅かったエトフェンプロックスの保持時間は、20 m length, 0.18 mm I.D. のカラムでは 12.91 min, 15 m length, 0.25 mm I.D. のカラムでは 10.05 min であった。Fast GC 測定により、従来の 30 m length, 0.25 mm I.D. カラムを用いた測定に比べて、1/2 程度の時間短縮が図れた。

また多成分一斉定量解析ソフト

ウェア Escrime にて、トリフルラリン及びベンフルラリンを用いて分離度、理論段数、テーリングファクターを算出したところ、以下の結果が得られた、

- 15m と 20m カラムを用いた場合のピーク半値幅は同程度であり、30 m カラムと比べて、凡そ半分であった。
- ベンフルラリンとトリフルラリンの分離度は、20 m カラムが最も良く、その値は 1.55 であった。
(30 m カラムと 15 m カラムは、共に分離度 1.18 であった)
- 理論段数は、Fast GC カラムで 100 万段以上が得られた。
(30 m カラムでは、約 85 万段であった)
- テーリングファクターは、Fast GC カラムで 0.85 以上が得られた。

以上から、分離を求めるならば 20 m length, 0.18 mm I.D. カラムの使用が推奨されるが、その際には溶媒、オープン初期温度、注入量に関して注意が必要となる。一方、従来カラム(30 m length, 0.25 mm I.D.)と同じような感覚で簡便に条件設定を行ないたい場合には、15 m length, 0.25 mm I.D. カラムの使用が推奨される。

また標準試料 1, 2, 5, 10, 50, 100 ppb (アセトン/ヘキサン=1/1)を 1 μL 注入して測定し、絶対検量線を作成したところ (15 m length, 0.25 mm I.D. カラムを使用) Fast GC 条件下においても、検量線は良好な直線性をもって得られており、Fast GC 法と TOFMS を組み合わせることで、ハイスループット (従来に比べて 1/2 程度の時間短縮) な定量及び定性分析が十分可能になることが示唆された。

【参考文献】 生方ら, 第19回 環境化学討論会 講演要旨集 P624-625 (2010).

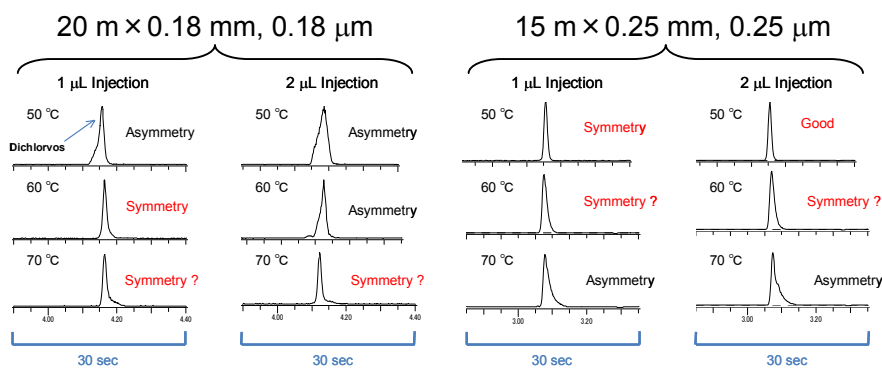


Fig. 1 Mass chromatograms of Dichlorvos (Solvent: Acetone/Hexane)

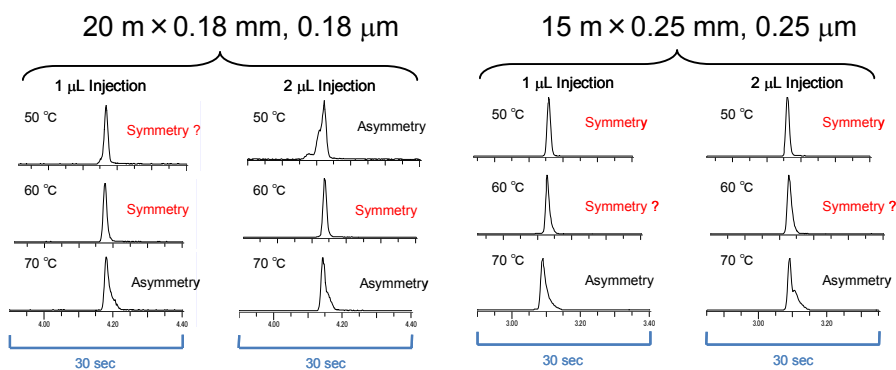


Fig. 2 Mass chromatograms of Dichlorvos (Solvent: Dichloromethane)

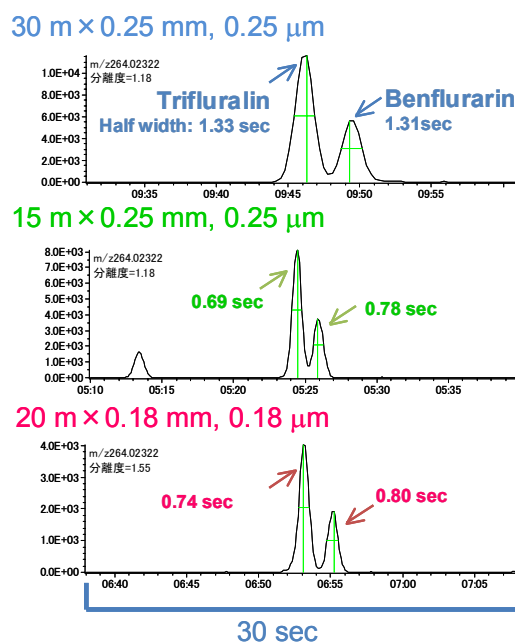


Fig. 3 The comparison of mass chromatogram peaks.