

Timed-SRM機能を用いた水道農薬の 多成分一斉分析法

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
編集発行：サイエンティフィックインスツルメンツ事業本部 事業企画部

LCMS09003

Key Words

- Timed-SRM
- 多成分一斉分析
- 農薬

はじめに

LC-MS/MSを用いた農薬等の多成分一斉分析は環境や食品分野で近年広く用いられている手法である。しかし、多数の化合物を一斉に測定すると、十分なDwell timeが確保できず、ピーク形状やデータの再現性に問題を生じることがある。そのような場合に良く用いられるのが、測定時間を時間帯 (Segment) で区切って測定する方法である (図1, a)。しかし、このようなメソッドを作成するには、化合物を保持時間ごとにグルーピングし、各Segmentの化合物数に応じDwell timeを計算する等の煩雑な作業が必要であった。

そこで、これらの煩雑さを無くす目的で我々は「Timed-SRM」という新機能を開発した。これは、SRMチャンネルごとに測定時間を設定することができるため、煩わしいグルーピングやDwell timeの計算が不要となり、メソッド作成も非常に簡単となった (図1, b)。今回、ポジティブ/ネガティブ同時測定で多成分一斉分析を行い、従来法との再現性やピーク形状等の比較を行った結果について報告する。

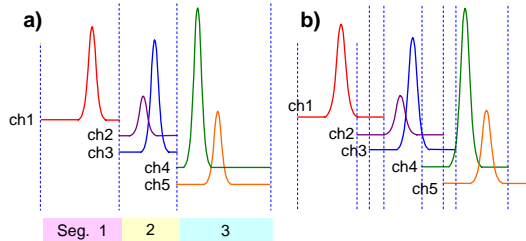


図1. 設定イメージ図 a) Segment法 b) Timed-SRM法

方法

水質基準管理項目 (別添方法18) 記載の農薬のうち、和光純薬 (株) より混合標準品として販売されている28種の農薬 (28種農薬混合液 水質3-1, 表2参照) について、表1に示した測定条件で検討を行った。チャンネル数については、28チャンネル (1チャンネル/1化合物) に加え、更なる多成分の分析を想定し、仮想チャンネルを追加したトータル320チャンネルでの分析も試みた。仮想チャンネルについてはPrecursor ionを m/z 455から1ずつ増やし、Product ionはPrecursor ionから-200の m/z を設定、コリジョンエネルギーは一律20 eVとした。Dwell timeについては、サイクルタイム1 secを基準とし、①全時間帯ですべてのチャンネルを測定した場合 (以下全時間帯法)、②Segmentを分けて測定した場合 (以下Segment法)、③Timed-SRMで測定した場合 (以下Timed-SRM法) について、表1のように設定した。また、仮想チャンネルの極性はポジティブとネガティブを交互に設定した。それぞれの測定方法について100 ppb, 5回ずつ測定を行い、その相対標準偏差 (CV%) 等を比較した。

[MS] TSG Quantum Ultra	
イオン化法	ESI Positive/Negative同時測定
スプレー電圧	3000/ 2000 V
シースガス	50
Auxガス	20
スweepガス	0
イオンパスファーチューブ温度	350°C
スキーマオフセット	7 V
コリジョンガス, 圧力	Ar, 1.2 mTorr
分解能 (FWHM)	Q1: 0.7 u, Q3: 0.7 u

[LC] Accela	
カラム	Hypurity C18 150 mm×2.1 mm, 5 μm
移動相A	0.05% 酢酸水溶液
移動相B	メタノール
流速	200 uL/min
グラジエント条件	B(%): 2(0 min)→95(10 min)→95(14 min)→2(14.1 min)→2(20 min)
カラム温度	40°C
注入量	10 uL

[Dwell time]について		
チャンネル数	測定方法	Dwell time
28チャンネル	全時間帯	0.04 secに設定
	Segment	Segmentにより0.08~0.1 secに設定
	Timed-SRM	サイクルタイム1 secに対して自動設定
320チャンネル	全時間帯	0.003 secに設定
	(農薬28+仮想292)	Timed-SRM

* Timed-SRM以外の方法については、化合物数×Dwell timeが1 secになるようDwell timeを設定した。

表1. 測定条件

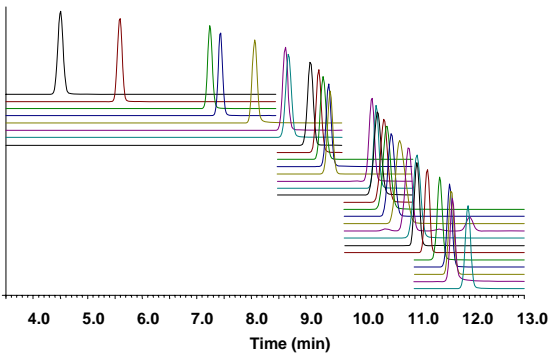
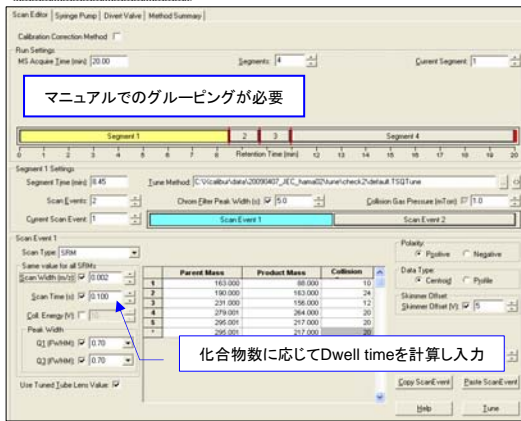
結果と考察

28チャンネルの測定において全時間帯法よりも、Segment法、Timed-SRM法でより良好な再現性を得ることができたが、大きな差は見られなかった。また、320チャンネルの測定においては、全時間帯と比べてTimed-SRM法での再現性は非常に良好であった (表2)。これについて、各測定法のスキャンポイントを確認したところ、320チャンネルをTimed-SRM法で測定した際のデータは28チャンネル測定時のデータと比較して遜色はなかったが、320チャンネルを全時間帯法で測定した際には、大幅なスキャンポイントの減少が認められた (図3)。また全時間帯法ではTimed-SRM法と比べ、Dwell timeが0.003secと非常に少なく、Dwell timeやスキャンポイントの差がデータの再現性に影響しているものと考えられる。

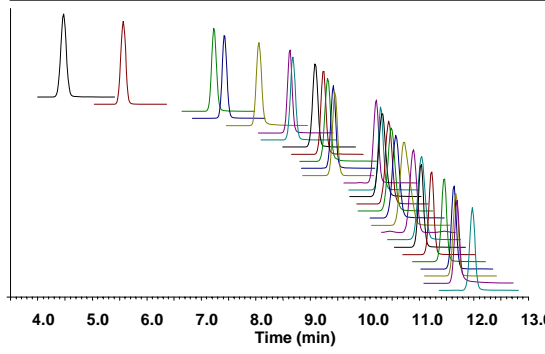
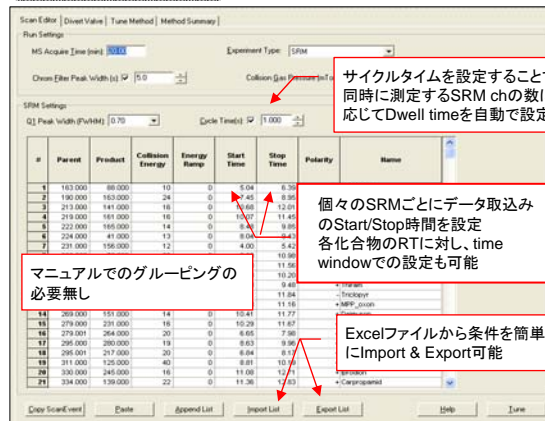
極性	化合物名	28チャンネル			320チャンネル	
		pos/neg同時測定			pos/neg同時測定	
		全時間	Segment	Timed-SRM	全時間	Timed-SRM
+	asulam	0.94	1.25	1.17	4.65	6.34
+	methomyl	1.93	1.87	1.69	8.44	1.51
+	MPP_oxon_sulfoxide	1.30	0.84	1.69	6.42	2.14
+	MPP_oxon_sulfone	2.00	1.23	1.29	5.23	1.52
+	tricyclazole	1.78	0.43	1.92	8.99	2.62
+	probenazole	2.31	1.33	3.66	5.28	3.91
+	thiram	2.53	1.83	1.46	8.35	1.84
+	carbolfuran	2.19	2.78	3.35	3.30	1.77
+	MPP_sulfoxide	2.04	1.30	1.84	6.87	1.92
-	bentazone	10.44	10.49	1.64	14.01	2.62
+	MPP_sulfone	1.37	2.59	1.76	10.77	1.58
+	thiodicarb	1.53	1.88	1.43	3.01	1.86
+	diuron	1.69	0.97	1.38	2.69	1.41
+	flazasulfuron	1.79	1.07	1.43	5.00	1.43
+	bensulfuron_methyl	2.50	1.50	2.99	3.07	0.96
+	MPP_oxon	2.40	1.38	1.59	5.90	1.08
+	azoxystrobin	2.65	1.26	2.03	9.67	2.42
-	2_4_D	8.92	7.76	1.31	12.53	1.96
+	siduron	4.48	1.09	1.15	2.62	0.65
+	fenthion	1.75	2.41	2.50	15.77	4.57
+	daimuron	1.93	1.17	1.36	5.26	1.16
-	triclopyr	7.18	7.38	1.13	12.84	2.43
-	mecopro	9.72	4.50	1.62	10.07	0.35
+	halosulfuron_methyl	3.22	1.57	1.26	2.78	0.54
+	bensulfide	3.66	1.43	2.37	2.75	0.76
-	fipronil	5.70	6.80	4.10	24.18	0.67
+	iprodion	4.04	2.32	3.07	4.49	2.36
+	carpropamid	2.60	0.72	1.98	5.45	0.99
AVERAGE		3.38	2.54	1.93	7.51	1.91

表2. 各測定法におけるCV% (100 ppb, n=5)

Segment法



Timed-SRM法



LCMS09003

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

フリーダイヤル
0120-753-670

FAX
0120-753-671

E-mail
info-jp@thermo.com

図2. 各測定法のメソッド画面(上段)とクロマトグラム(下段)

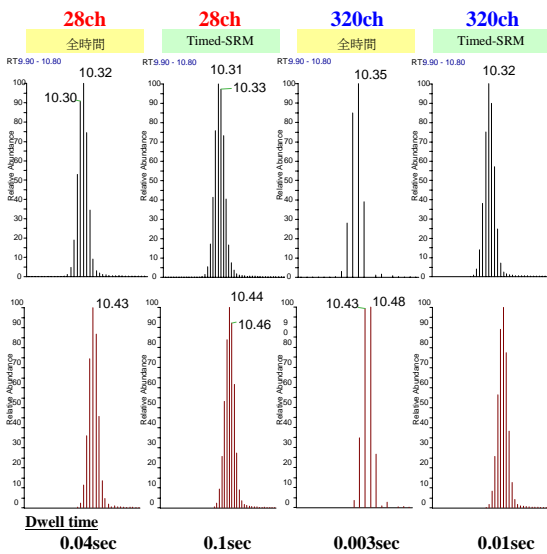


図3. Stick plot クロマトグラム
(上段; Bensulfulon methyl, 下段; MPP oxon)

結論

多成分一斉分析を行う上で、十分なDwell timeとスキャンポイントを確保することが、安定した測定を行う上では非常に重要であるということが今回の検討によって確認された。そのようなメソッドを作成することはSegment法でも可能ではあるが、Timed-SRMであればより簡単に確実に必要最小限の測定時間を設定したメソッドを作成することができる。このようにTimed-SRMを用いた測定は、多成分一斉分析において「メソッド作成の簡便さ」、「データの質」の点で、非常に有効であると考えられる。

www.thermoscientific.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2006 Thermo Fisher Scientific Inc. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.