

JMS-K9 Application Data

水道法対象農薬類の一斉分析 ～固相抽出-GC/MS 法対象の農薬 68 成分～

現行の水道法では 101 成分の農薬が水質管理目標設定項目として検査の対象となっており、そのうち 68 成分の農薬が、固相抽出-GC/MS 法による一斉分析の対象となっている。対象となる 68 成分の農薬類の中には CNP-アミノ体、クロルニトロフェン等の GC/MS の測定感度の低い成分が含まれており、その測定には高感度検出が可能な SIM 法を使用するのが一般的である。しかし、今回の農薬類のような多成分同時測定の場合はグルーピングの作業が非常に煩雑であることが予想される。そこで今回は、SCAN 法と SIM 法とを混在させた状態で測定が行える、JMS-K9 を用いて、感度が不足している農薬のみ SIM 法を適用し、それ以外の成分 (SIM 法による測定を必要としない農薬類) は SCAN 法を適用する条件 (以後、この SCAN-SIM 法と表記する) で測定を行った。

固相抽出-GC/MS 法の検査対象になっている 68 成分の農薬の一覧を表 1 に示した。尚、表中 24 番のトリクロルホンについては、PTV もしくはオンカラム法を利用した GC/MS 測定が必要となるため、今回は検討の

表 1 固相抽出-GC/MS 法の検査対象の農薬一覧

番号	農薬名(和名)	番号	農薬名(和名)	番号	農薬名(和名)	番号	農薬名(和名)
2	シマジン	25	ピリダフェンチオン	46	メチルダイムロン	69	エンドスルファン α & β
3	チオベンカルブ	26	イプロジオン	47	アラクロール	70	エトフェンプロックス
5	イソキサチオン	27	エトリアゾール	49	エディフェンホス	71	フェンチオン
6	ダイアジノン	29	キャプタン	50	ピロキロン	73	マラソン
7	フェニトロチオン	30	クロロネブ	51	フサライド	77	シメトリン
8	イソプロチオラン	31	トルクロホスメチル	52	メフェナセツ	78	ジメピベレート
9	クロロタロニル	32	フルトラニル	53	プレチラクロール	79	フェニトエート
10	プロピザミド	33	ベンシクロン	54	イソプロカルブ	80	ブプロフェジン
11	ジクロロポス	34	メタラキシル	56	テニルクロール	81	エチルチオメトン
12	フェノプロカルブ	35	メプロニル	57	メチダチオン	83	エスプロカルブ
13	クロルニトロフェン	37	ジチオピル	59	プロモブチド	85	ピフェノックス
14	CNP-アミノ体	38	テルブカルブ	60	モリネート	88	ピペロホス
15	イプロベンホス	39	ナプロバミド	61	プロシミドン	89	ジメタメリン
16	EPN	40	ピリプチカルブ	62	アニコホス	97	プロピコナゾール
22	イソフェンホス	41	ブタミホス	63	アトラジン	99	ピリプロキシフェン
23	クロルピリホス	43	ベンフルラリン	65	ジクロベニル	100	トリフルラリン
24	トリクロルホン	44	ベンディメタリン	66	ジメトエート	101	カフェンストロール

対象から除外することとした。従って、農薬類の成分の総数については、以後は 67 成分と表記することとした。

67 成分の農薬の混合標準溶液 1mg/L を SCAN 法で測定した結果を図 1 に示した。表 2 には GC/MS 条件を示した。この SCAN 測定の結果から、各成分ごとの感度を調べたところ、CNP-アミノ体、クロルニトロフェン、ピペロホスの 3 成分が特に感度が低いことがわかった。次に 10 μg/L の混合標準溶液を測定し、得られた測定結果から CNP-アミノ体、クロルニトロフェン、ピペロホスの 3 成分について保持時間付近のマスクロマトグラムを図 2～4 に示した。これらの 3 成分について、マスクロマトグラムの S/N を計算したところ、全ての成分について S/N が 1 桁であり、GC/MS の測定感度が不足している。

次に SCAN-SIM 法を用いて、農薬類の 10 μg/L

表 2 農薬類の GC/MS 条件

(GC 条件)
使用カラム: DB-5MS 長さ 30m × 内径 0.25mm (膜厚: 0.25μm)
オープン: 50°C(2min) ~ 10°C/min ~ 220°C(0min)
~ 2.5°C/min ~ 250°C(0min)
~ 10°C/min ~ 300°C(0min)
注入口温度: 250°C
注入力: 2μL
注入方法: Pulsedsplitless
ベント制御: PulseTime=1.5min, PulsePress.=30psi
PurgeTime=1.5min, PurgeFlow=50mL/min
キャリアガス制御: Constant Flow, 1mL/min
(MS 条件)
測定方法: SCAN 法
SCAN 範囲=m/z50-450, サイクルタイム=400msec
インターフェース温度: 250°C
イオン源温度: 250°C
検出器電圧: 2000V
イオン化エネルギー: 70eV
イオン化電流値: 300mA

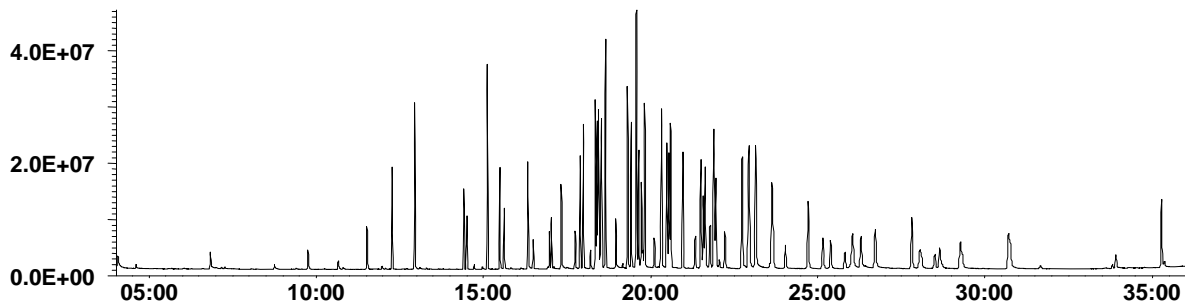


図1 SCAN法によるGC/MS測定で得られた農薬類1mg/L混合標準溶液のTIC

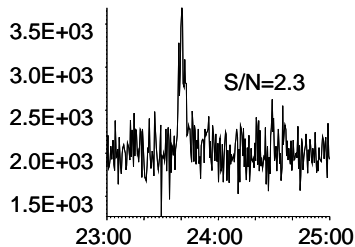


図2 SCAN法によるGC/MS測定で得られたCNP-アミノ体10 μg/Lのm/z289マスキロマトグラム

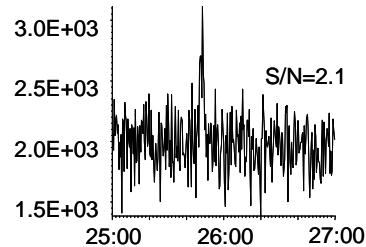


図3 SCAN法によるGC/MS測定で得られたクロロニトロフェン10 μg/Lのm/z317マスキロマトグラム

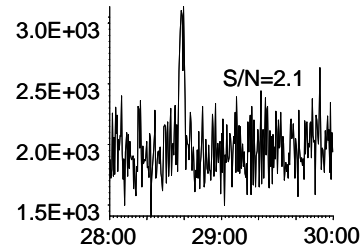


図4 SCAN法によるGC/MS測定で得られたピペロホス10 μg/Lのm/z320マスキロマトグラム

混合標準液を測定した。その際のグルーピング条件を表3に示した。尚、グルーピング以外のGC/MS条件については、表2に示したSCAN法による測定条件と同一であり、測定方法の欄がSCAN法からSIM法に変更されるだけである。

10 μg/L混合標準液の測定結果より、CNP-アミノ体、クロロニトロフェン、ピペロホスの3成分について保持時間付近のマスキロマトグラムを図5~7にそれぞれ示した。これらの農薬類についてS/Nを計算したところ、SCAN法における測定結果に対して、5倍~10倍の感度向上を確認することができた。

以上のように水質管理目標設定項目の農薬類のうち、検査方法として固相抽出-GC/MS法が対象となっている67成分について、GC/MSとしてJMS-K9を使用してSCAN-SIM混合測定を行った。その結果、SCAN法の簡便さを維持した状態で、SIM法による高感度測定が可能なが確認できた。

表3 SCAN-SIM混合測定のためのグルーピング条件

設定時間	測定方法	SCAN範囲 または モニターイオン	サイクルタイム	SIM法の対象農薬
04:00~23:26	SCAN	m/z50~450	400msec	
23:27~23:52	SIM	m/z105, m/z108 m/z175, m/z289	100msec×4 =400msec	ブプロフェジェン、CNP-アミノ体
23:53~25:38	SCAN	m/z50~450	400msec	
25:39~26:32	SIM	m/z109, m/z173 m/z259, m/z317 m/z319	80msec×5 =400msec	クロロニトロフェン、エディフェンホス、プロピコナゾールA、プロピコナゾールB、テニルクロール
26:33~28:18	SCAN	m/z50~450	400msec	
28:19~29:00	SIM	m/z140, m/z157 m/z169, m/z320	100msec×4 =400msec	EPN、ピペロホス
29:01~36:00	SCAN	m/z50~450	400msec	

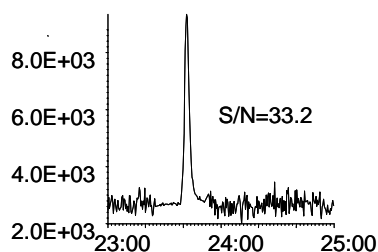


図5 SCAN-SIM法によるGC/MS測定で得られたCNP-アミノ体10 μg/Lのm/z289 SIMクロマトグラム

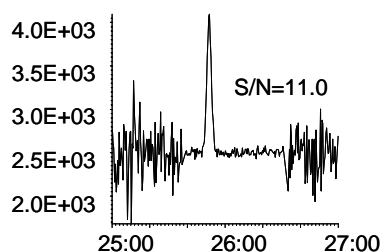


図6 SCAN-SIM法によるGC/MS測定で得られたクロロニトロフェン10 μg/Lのm/z317 SIMクロマトグラム

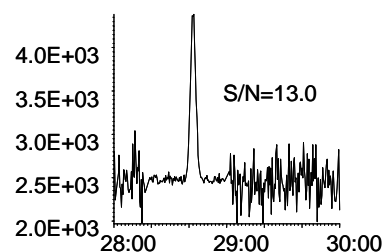


図7 SCAN-SIM法によるGC/MS測定で得られたピペロホス10 μg/Lのm/z320 SIMクロマトグラム