

## ガスクロマトグラフ質量分析計を使用した水道規制農薬の一斉分析に関する検討

関連製品: 質量分析計 (MS)

### はじめに

2013年4月より、水道水質基準水質管理目標設定項目の内容及び試験方法が一部改正され、農薬類の検査方法として別添方法5の2が新たに追加された。その結果、従来法と併せて100成分を超える農薬類が、固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析の対象となっている。今回、対象となる農薬類のうち134成分について一斉分析を行い、検量線の直線性と連続測定時の再現性について確認したので報告する。



GC Quadrupole Mass Spectrometer  
"JMS-Q1500GC"

### 実験

**サンプル調製:** 標準溶液は、農薬混合標準液47、59、68(関東化学株式会社)をジクロロメタンで希釈し、濃度が5、10、20、50、100、200 µg/Lとなるように調製した。内部標準物質は、内部標準物質混合原液3(関東化学株式会社)を使用し、濃度が200µg/Lとなるように各標準溶液に添加した。また、各標準液にはマトリクス効果を抑制するためPEG300を250ng/µLとなるように添加した。

**測定条件:** ガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子株式会社、JMS-Q1500GC)の条件をTable1.に示した。SIMの取り込み条件についてはFigure1.に示した。SIMの取り込み条件は、JMS-Q1500GCの機能であるPeak Dependent SIM(pd-SIM)を使用して設定した。pd-SIMは、各成分のピークに最適なSIM取り込み条件を自動生成する機能であり、今回はピークの保持時間に対して前後30秒の時間範囲をデータ取得するように設定した。

Table 1. Measurement condition

Column	ZB-5MS(Phenomenex社製) Length=30m, I.D.=0.25mm, Film thickness=0.25µm
Oven	70°C(1.5min) → 20°C/min → 180°C(0min) → 10°C/min → 280°C(5min) → 10°C/min → 300°C(1min)
Column Flow	1mL/min
Injector Temp.	250°C
Injection Mode	Pulsed Splitless
Pulse Press.	200kPa
Injection Volume	2µL
Interface Temp.	280°C
Ion Source Temp.	230°C
Acquisition mode	SIM

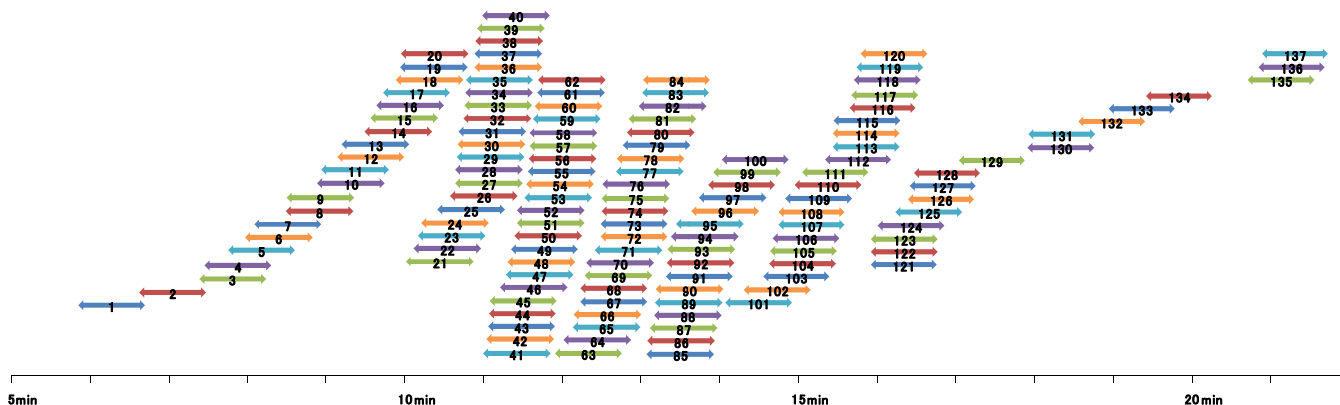


Figure 1. SIM acquisition condition  
(Refer to Table 2 for the names of pesticides corresponding to each number.)

## 結果と考察

**PEG添加の効果**: PEGを添加しない場合、アセタミプリドおよびチアクロプリドの2成分は、ピーク形状が悪く、10µg/L以下の検出が困難であったが、PEGを添加した場合、両成分ともピーク形状が改善し、5µg/Lの検出も可能であった。また、PEGを添加する場合、農業類とのピーク干渉が懸念されたが、今回の検討では、顕著な影響を受けた成分は、メチルダイムロンの1成分のみであった。尚、メチルダイムロンは、PEGのピークの影響を受けているものの、5µg/Lの検出は可能であった (Figure 2.)。

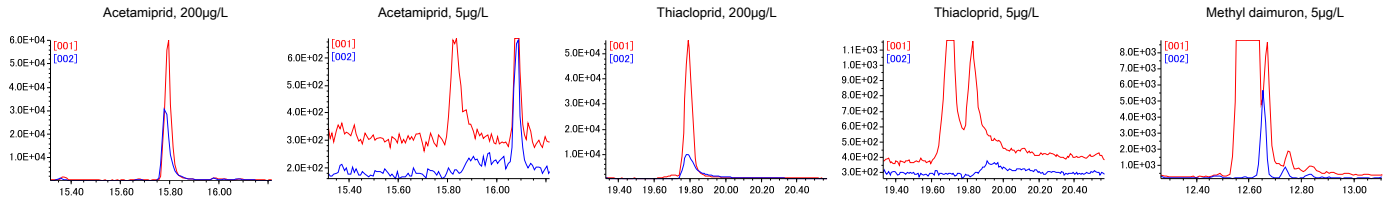


Figure 2. Comparison of chromatograms with and without PEG (Red: with PEG, Blue: w/o PEG)

**相関係数および変動係数**: すべての標準溶液を測定した際の検量線の相関係数と、5µg/Lの標準溶液を5回連続で測定した際の変動係数をTable 2.に示した。測定した農業類のうち、熱分解し易いトリクロルホン (DEP) については、20µg/L以下の検出ができず、検量線の相関係数も0.99を下回る値であったが、それ以外の全ての成分については、検量線の相関係数は0.99以上、5µg/Lの変動係数は20%以下という良好な結果が得られた。

Table 2. Correlation coefficient of calibration curve and coefficient of variation of 5 µg/L (n = 5)

#	Name	Q-ion (m/z)	R.T. (min)	C.V. (%)	r	#	Name	Q-ion (m/z)	R.T. (min)	C.V. (%)	r	#	Name	Q-ion (m/z)	R.T. (min)	C.V. (%)	r
1	Dichlorvos	185	6.14	1.0	0.999	47	Fenitrothion	277	11.61	6.4	0.998	93	Uniconazole p	234	13.69	2.9	0.997
2	Dichlobenil	171	6.92	1.0	0.999	48	Bromacil	205	11.63	2.5	0.998	94	Fenthion oxon sulfone	294	13.74	4.8	0.998
3	Etridiazole	211	7.68	1.4	0.999	49	(e)-dimethylvinphos	295	11.68	2.2	0.999	95	Buprofezin	105	13.80	1.8	0.999
4	Trichlorfon	79	7.76	-	0.989	50	Malathion	127	11.73	4.6	0.999	96	Isoxathion	105	14.00	1.8	0.998
5	Chloroneb	191	8.06	2.2	0.999	51	Chlorpyrifos oxon	270	11.76	4.4	0.996	97	Cyproconazole	222	14.09	1.7	0.998
6	Isoprocarb	121	8.28	3.1	0.998	52	Esprocarb	91	11.76	1.4	0.999	98	(z)-pyriminobac-methyl	302	14.21	3.4	0.999
7	Molinate	126	8.39	1.3	0.999	53	Quinoclamin	207	11.85	2.2	0.999	99	Fenthion sulfoxide	279	14.28	3.1	0.997
8	Fenobucarb	121	8.80	0.7	0.999	54	Metolachlor	162	11.87	1.8	0.999	100	Fenthion sulfone	310	14.36	2.7	0.999
9	Propoxur	110	8.81	1.4	0.999	55	Chlorpyrifos	197	11.89	2.6	0.999	101	Endosulfan β	195	14.40	3.7	0.999
10	Trifluralin	306	9.20	4.2	0.999	56	Cyanazine	225	11.91	5.5	0.999	102	Mepronil	119	14.64	1.3	0.998
11	Benfluralin	292	9.25	3.3	0.998	57	Thiobencarb	100	11.92	0.6	0.999	103	Chlornitrofen	317	14.88	5.3	0.998
12	Cadusafos	159	9.45	4.9	0.999	58	(z)-dimethylvinphos	295	11.92	2.5	0.998	104	Propiconazole-1	259	14.97	2.1	0.999
13	Penycycuron	125	9.51	2.2	0.999	59	Fenthion	278	11.95	1.8	0.999	105	Edifenphos	109	14.98	3.1	0.999
14	Dimethoate	125	9.80	5.6	0.998	60	Chlorthal-dimethyl	301	11.99	1.3	0.999	106	(e)-pyriminobac-methyl	302	15.01	2.1	0.999
15	Simazine	201	9.88	3.5	0.999	61	Isofenphos oxon	229	12.02	2.1	0.996	107	Propiconazole-2	259	15.08	1.9	0.999
16	Atrazine	200	9.95	3.2	0.999	62	Tetraconazole	336	12.03	1.6	0.999	108	Endosulfan sulfate	272	15.08	2.8	0.999
17	Diazinon oxon	137	10.03	2.3	0.997	63	Fthalide	243	12.24	3.2	0.999	109	Epn oxon	141	15.18	3.7	0.998
18	Cyanofos	243	10.20	1.4	0.999	64	Fosthiatate	195	12.35	5.4	0.997	110	Thenylchlor	127	15.29	1.3	0.999
19	Propyzamide	173	10.25	3.3	0.999	65	Pendimethalin	252	12.47	5.6	0.997	111	Tebuconazole	250	15.38	4.0	0.999
20	Diazinon	179	10.26	1.1	0.999	66	Cyprodinil	224	12.48	1.5	0.999	112	Pyributicarb	165	15.68	1.0	0.998
21	Pyroquilon	173	10.34	0.7	0.999	67	Dimethametryn	212	12.56	1.3	0.999	113	Iprodione	314	15.78	6.8	0.996
22	Chlorothalonil	266	10.43	2.7	0.999	68	Thiamethoxam	212	12.56	1.3	0.999	114	Pyridafenthion	340	15.78	1.6	0.998
23	Disulfoton	97	10.48	2.1	0.998	69	Isofenphos	213	12.63	3.4	0.999	115	Acetamidiprid	152	15.79	7.2	0.999
24	Anthracene-d10	188	10.52	-	-	70	Methyl daimuron	107	12.75	10.8	0.998	116	Epn	157	15.99	3.9	0.998
25	Iprobenfos	91	10.73	2.0	0.998	71	Phenthoate	274	12.75	2.7	0.999	117	Piperophos	122	16.02	5.6	0.997
26	Tolclofos-methyl oxon.	249	10.90	1.8	0.999	72	Procymidone	283	12.83	0.9	0.999	118	Cumyluron	267	16.05	14.5	0.999
27	Fenitrothion oxon	244	10.96	6.4	0.998	73	Captan	79	12.83	1.8	0.998	119	Chrysene-d12	240	16.09	-	-
28	Benfuresate	256	10.96	3.5	0.999	74	Triflumizole	278	12.84	5.3	0.998	120	Orysasstrobin	205	16.14	5.4	0.997
29	Dichlofenthion	279	10.98	0.9	0.999	75	Butamifos oxon	244	12.85	5.8	0.998	121	Anilofos	226	16.26	3.1	0.998
30	Propanil	161	11.00	3.7	0.999	76	Dimepiperate	119	12.86	1.5	0.999	122	Bifenox	341	16.27	8.6	0.997
31	Terbucarb	205	11.01	2.0	0.999	77	Methidathion	145	13.02	3.4	0.998	123	Indanofan	174	16.27	5.7	0.999
32	Metribuzin	198	11.07	2.2	0.999	78	Propaphos	220	13.04	3.8	0.998	124	Furametpyr	157	16.36	1.4	0.999
33	Malaoxon	127	11.08	1.5	0.999	79	Tetrachlorvinphos	329	13.12	2.4	0.999	125	Phosalone	182	16.59	2.0	0.997
34	Chlorpyrifos-methyl	286	11.09	1.5	0.999	80	Butachlor	176	13.17	2.8	0.999	126	Pyriproxyfen	136	16.74	1.5	0.999
35	Bromobutide	119	11.10	2.7	0.999	81	Paclobutrazol	236	13.19	2.2	0.998	127	Cyhalofop-butyl	256	16.77	2.1	0.999
36	Alachlor	188	11.21	2.7	0.999	82	Butamifos	286	13.32	7.2	0.998	128	Mefenacet	192	16.82	3.0	0.998
37	Simeconazole	121	11.21	1.1	0.998	83	9-bromoanthracene	256	13.36	-	-	129	Pyraclofos	360	17.39	2.3	0.999
38	Tolclofos-methyl	265	11.23	1.4	0.999	84	Endosulfan α	195	13.37	6.7	0.999	130	Cafenstrole	100	18.28	2.4	0.998
39	Simetryn	213	11.25	1.2	0.999	85	Flutolanil	173	13.42	4.6	0.999	131	Etobenzanid	179	18.29	2.9	0.999
40	Ametrine	227	11.31	1.7	0.999	86	Napropamide	72	13.43	1.0	0.999	132	Boscalid	140	18.93	2.6	0.999
41	Metaxyl	160	11.32	2.8	0.999	87	Metominostrobin	191	13.46	4.4	0.999	133	Etofenprox	163	19.32	3.2	0.999
42	Prometryn	241	11.36	4.8	0.999	88	Isoprothiolane	118	13.52	1.2	0.999	134	Thiachloprid	126	19.80	7.4	0.998
43	Chlorpyrifos	105	11.38	1.3	0.999	89	Isoxathion oxon	161	13.53	1.8	0.996	135	Difenoconazole-1	323	21.11	5.4	0.999
44	Mpp oxon	262	11.39	3.1	0.998	90	Pretilachlor	176	13.54	2.6	0.999	136	Difenoconazole-2	323	21.24	4.7	0.999
45	Dithiopyr	354	11.40	5.2	0.999	91	Thifluzamide	194	13.66	2.2	0.998	137	Pyrazoxyfen	105	21.28	1.9	0.999
46	Pirimiphos-methyl	290	11.54	1.9	0.998	92	Fenthion oxon sulfoxide	262	13.68	2.2	0.999						

Copyright © 2019 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

