

~Application Note for DART~

DART による農薬の分析 ~13 成分混合試料の一斉検出~

DART は大気圧下、非接触で試料のイオン化を行うことができ、様々な形態の試料を前処理なしで迅速に測定することができる。今回は、DART で食品中の農薬を簡便に直接検出することを念頭において、その前段階として 13 種混合溶液を直接 DART で測定することにより、そのイオン化の度合と検出感度に関する基礎情報取得を目的とした。

【サンプル及び測定条件】

サンプル 13 種農薬混合標準液(和光純薬)

	Compound	Formula	M
1	Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.0781
2	Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.1011
3	Thiobencarb	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257.0641
4	Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.1259
5	Isoxathion	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.0538
6	Dichlorvos	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	219.9459
7	Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ NOCl ₂	255.0218
8	Fenitrothion	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.0174
9	Iprobenfos	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288.0949
10	Isoprothiolane	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.0647
11	EPN	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.0381
12	Chlornitrofen	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₃	316.9413
13	Chlorothalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	263.8816

測定条件

使用装置	JMS-T100TD
イオン化法	DART(+),(-)
測定範囲	m/z 10~400
オリフィス 1 電圧	30 V
イオンガイド電圧	500 V

● Amine
 ● Halogen or NO₂

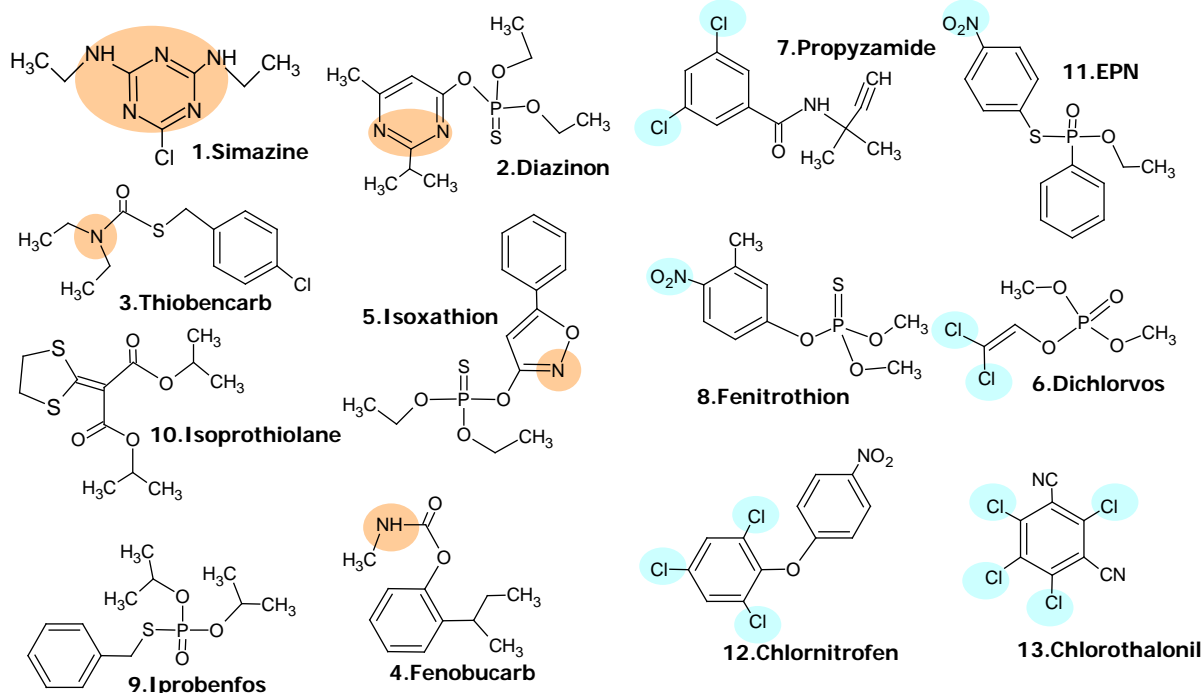


Fig.1 Chemical structures and partial structures effect on polarity of 13 pesticides.

【結果】

Fig.2 は 13 種農薬混合標準液 1ng/μL を 1 μL プレート上に滴下し、測定した際のマススペクトルである。DART(+),(-)の測定で、13 成分すべてを検出することができた。各成分の極性と測定結果について Table1 にまとめた。観測された各成分の *m/z* 値は、いずれも理論値と 1mmu 以下の誤差で検出できており、精密質量から各成分の同定が可能であった。また、最も高極性のジクロロボス(LogP_{O/W} 1.43)と最も低極性の EPN(LogP_{O/W} 4.78)の感度が比較的低く、これらは DART で検出されやすい極性範囲を推測する手がかりとなる。しかし、アミノ基などのプロトン親和性の高い官能基を含む場合は、高極性、低極性に関わらず DART(+)でイオン化しやすく、構造からの検討が有効である。DART(-)では、ベンゼン環に電子吸引性の Cl が複数結合した成分が高感度に検出された。また、有機リン系の農薬のうち、P=S 型はフラグメントイオンとして検出される傾向がみられた。

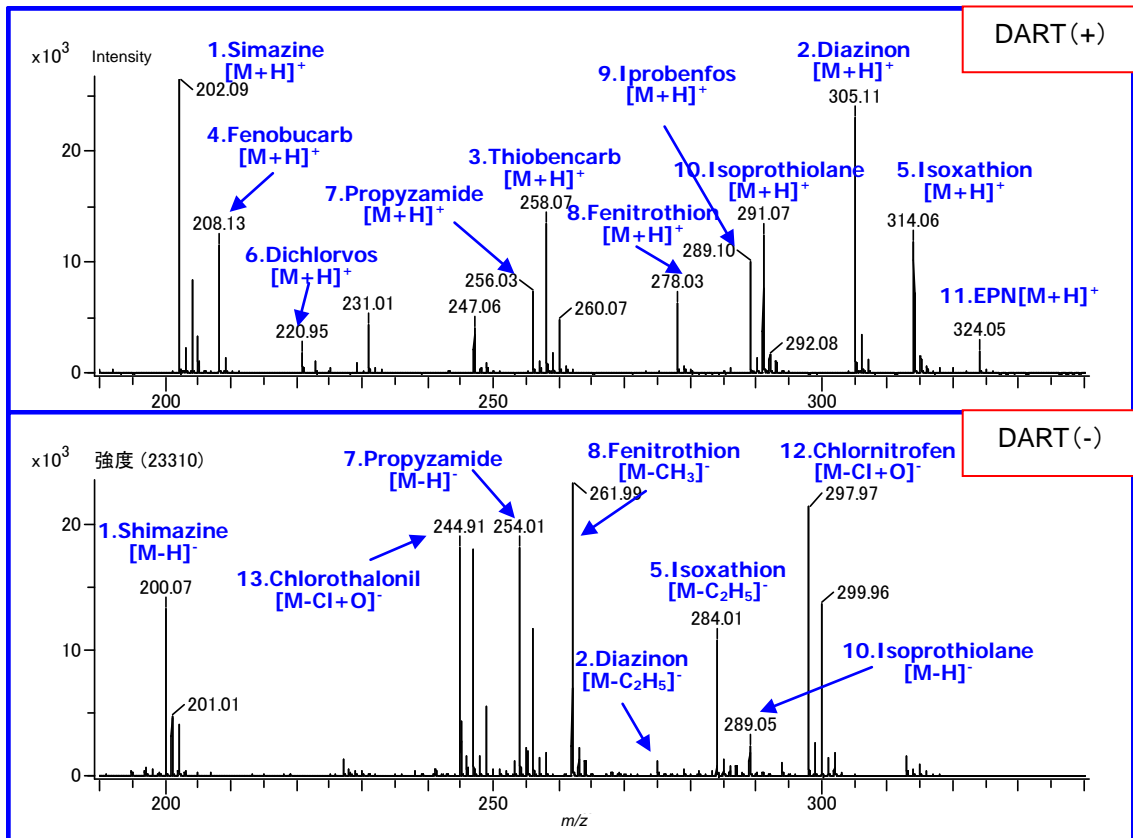


Fig.2 Mass Spectra of Pesticides.(DART(+);upper, DART(-);bottom)

Table1 Result of DART(+),(-) analysis.

	Compound	Formula(M)	M	LogP _{O/W}	Intensity		<i>m/z</i> Error(mmu)		Optimum polarity of mesurement
					DART(+)	DART(-)	DART(+)	DART(-)	
1	Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.0781	1.96	26445	13313	0.35	0.70	+
2	Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.1011	3.11	22935	1187	0.43	0.78	+
3	Thiobencarb	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257.0641	3.90	13422	N.D.	0.84		+
4	Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.1259	2.78	11516	N.D.	0.15		+
5	Isoxathion	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.0538	3.88	11794	10750	0.19	0.34	+
6	Dichlorvos	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	219.9459	1.43	1737	N.D.	0.97		+
7	Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ NOCl ₂	255.0218	3.43	7272	18152	0.01	0.84	-
8	Fenitrothion	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.0174	3.30	6265	23310	0.40	0.50	-
9	Iprobenfos	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288.0949	3.21	10060	N.D.	0.47		+
10	Isoprothiolane	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.0647	2.81	12387	2430	0.83	0.22	+
11	EPN	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.0381	4.78	2012	N.D.	0.04		+
12	Chlornitrofen	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₃	316.9413	3.71	N.D.	21499		0.39	-
13	Chlorothalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	263.8816	2.94	N.D.	18162		0.12	-

【まとめ】

以上のように、DART イオン化法は幅広い物性の化合物を検出することができ、迅速分析が可能であることから、農薬などの簡易スクリーニング分析に有効であることが示唆された。