

JMS-Q1000GC Application Data

## 新水道法対象農薬の一斉分析

### ～有機リン系農薬のオキソン体 9 種も含めた固相抽出対象農薬の測定～

平成 16 年 4 月より施行された新しい水道法は平成 18 年に一部改正され、有機リン系農薬のオキソン体のうち、標準物質が入手可能になった 9 項目が追加された。有機リン系農薬のオキソン体 (-P=O) は、有機リン系農薬の塩素処理により酸化され生成する。その毒性は非常に高い。また、MSTips No29 では、JMS-K9 を用いて、イオン化効率の悪い農薬のみを SIM 法で測定し、それ以外の農薬成分については SCAN 法にて測定する条件 (以後 SCAN-SIM 法と表記する) で測定したところ、水道法で求められている精度・感度を十分に満足する結果が得られていた。今回、”JMS-Q1000GC”を用いて有機リン系農薬のオキソン体 9 種も含めた固相抽出対象農薬の感度、再現性そして相関性について確認したところ良好な結果が得られたので報告する。

表 1 に測定条件を示す。なお、固相抽出-GC/MS 法の対象成分のうちトリクロロホンについては、PTV あるいはオンカラム法を利用した測定法が必要である為、今回の検討から除外した。図 1 には 500ppb のトータルイオンクロマトグラムを示す。また表 2 には、各農薬成分の保持時間を示す。

表1 GC/MS測定条件

キャピラリーカラム	ZB5MS 30m × 0.25mm × 0.25 μm
昇温条件	60°C (4分) -20°C/分 -160°C (0分) -7°C/分 -310°C (8分)
注入口モード	Splitless
パージ流量 (パージ時間)	50mL/分 (1.5分)
He 流量	1mL/分
注入口温度	270 °C
注入量	2 μL
イオン化電流	300 μA
イオン化エネルギー	70 eV
検出器電圧	-1500V
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	250°C
SCAN範囲 (サイクルタイム)	表3参照

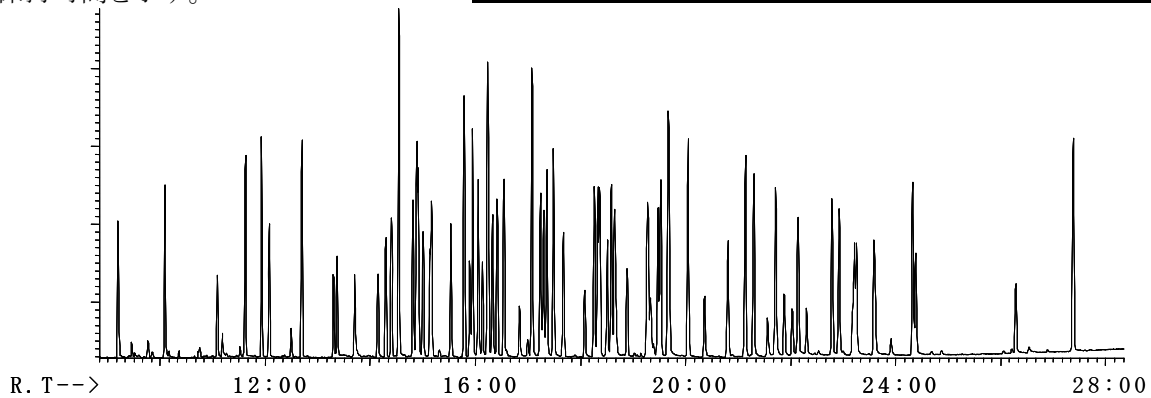


図1 SCAN 法による 500ppb におけるトータルイオンクロマトグラム

表2 保持時間の一覧

ジクロロホス	9:11	トリクロホスメチルオキソン	15:47	ジメタメリン	18:15	メプロニル	21:17
ジクロロベニル	10:05	フェニトロチオンオキソン	15:53	イソフェンホス	18:19	クロロニトロフェン	21:33
エトジメゾール	11:05	テルブカルブ	15:56	メチルタイムロン	18:21	エディフェンホス	21:42
クロロネブ	11:37	プロモフチド	16:03	フェニトエート	18:30	プロピコナゾールA	21:43
イソプロカルブ	11:55	マラオキソン	16:07	キャプタン	18:34	プロピコナゾールB	21:52
モリネート	12:04	アラクロール	16:13	プロシド	18:35	EPNオキソン	22:01
フェノカルブ	12:41	トリクロホスメチル	16:14	ジメレート	18:38	テニルクロール	22:08
トリフルラリン	13:17	シメリン	16:19	ブタミホスオキソン	18:40	ピリプチカルブ	22:47
ベンフルラリン	13:21	メタラキシル	16:24	メチダチオン	18:53	ピリダフェンチオン	22:55
ベンシクロン	13:41	ジチオビル	16:32	エントスルフアン α	19:17	イプロジオン	22:55
ジメトエート	14:08	フェニトロチオン	16:50	ブタミホス	19:19	EPN	23:09
シマジン	14:17	クロロピリホスオキソン	17:03	ナプロパミド	19:28	ピペロホス	23:15
アトラジン	14:23	マラオキソン	17:04	フルトラニル	19:31	アニコホス	23:35
ダイアジノンオキソン	14:32	エスプロカルブ	17:04	プレチラクロール	19:39	ピフェノックス	23:36
プロピサミド	14:48	クロロピリホス	17:14	イソプロチオラン	19:40	ピリプロキシフェン	24:19
ダイアジノン	15:52	チオベンカルブ	17:17	イソキサチオンオキソン	19:41	メフェナセット	24:22
ピロキロン	14:54	フェンチオン	17:21	プロプロフェン	20:02	カフェンストール	26:17
クロロタロニル	15:00	イソフェンホスオキソン	17:29	CNP-アミノ体	20:03	イトフェンプロックス	27:22
エチルチオトシ	15:09	フサライド	17:40	イソキサチオン	20:21		
イプロベンフォス	15:31	ペンテイメリン	18:04	エントスルフアン β	20:48		

次に、図 2 に今回新たに追加したオキソン体 9 種のマスペクトルを示す。Q1000GC K9 は水質農薬、食品農薬のライブラリーも充実しており、今回の測定に追加したオキソン体 9 種も含まれている。

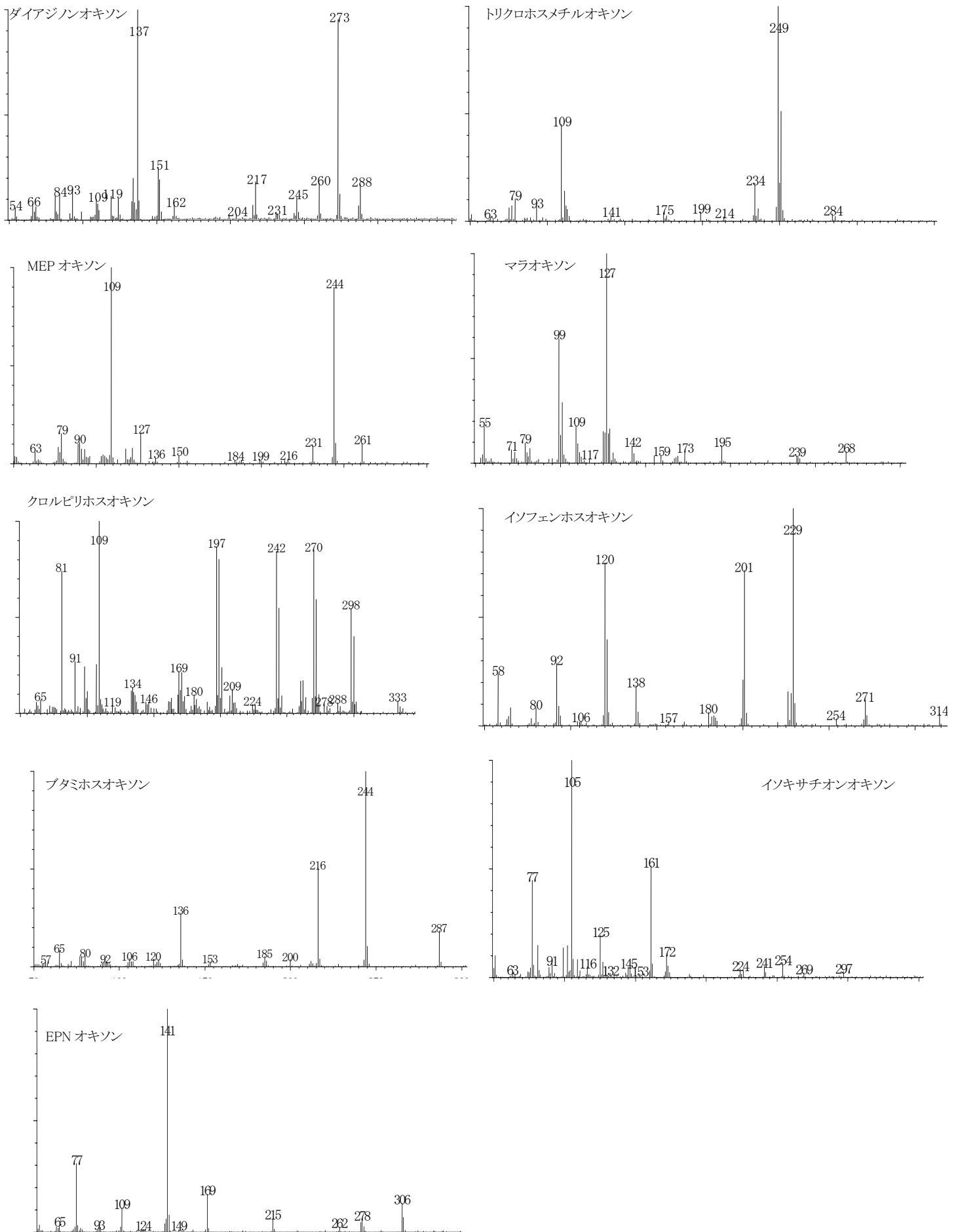


図 2 オキソン体 9 種のマスペクトル

MSTips No29 では、67 成分の農薬混合標準溶液のうち、特にイオン化効率の悪い CNP-アミノ体、クロルニトロフェン、ピペロホスを SIM でグルーピングすることで SCAN-SIM 混合測定を行った。今回の測定においても、同じ方法により測定した。なお、表 3 にグルーピング条件を示す。

表3 SCAN-SIM混合測定のパルーピング条件

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
03:15~19:50	SCAN	m/z 50~480	500 msec	
19:51~20:33	SIM	m/z105,m/z108m/z175,m/z177,m/z289	100 msec × 5 =500 msec	プロプロフェジン、CNPアミノ体、イソキサチオン
20:34~21:24	SCAN	m/z50~480	500 msec	
21:25~22:25	SIM	m/z109,m/z127,m/z141,m/z169,m/z173, m/z259,m/z288,m/z317,m/z319	50 msec × 9 =450 msec	クロルニトロフェン、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、EPNオキソン、テニクロール
22:26~23:01	SCAN	m/z50~480	500 msec	
23:02~23:24	SIM	m/z140,m/z157,m/z169,m/z320	80 msec × 6 =480 msec	EPN、ピペロホス
23:25~39:00	SCAN	m/z50~480	500 msec	

図 3 にオキソン体 9 種のクロマトグラムを示す。ダイアジノンオキソン、トリクロホスメチルオキソン、フェニトロチオンオキソン、マラオキソン、イソフェンホスオキソン、ブタミホスオキソンは 10 μg/L のマスクロマトグラム、EPN オキソンは 10 μg/L の SIM クロマトグラムを示し、イソキサチオンオキソンとクロルピリホスオキソンについては、それぞれ 30 μg/L と 50 μg/L のマスクロマトグラムをそれぞれ示す。

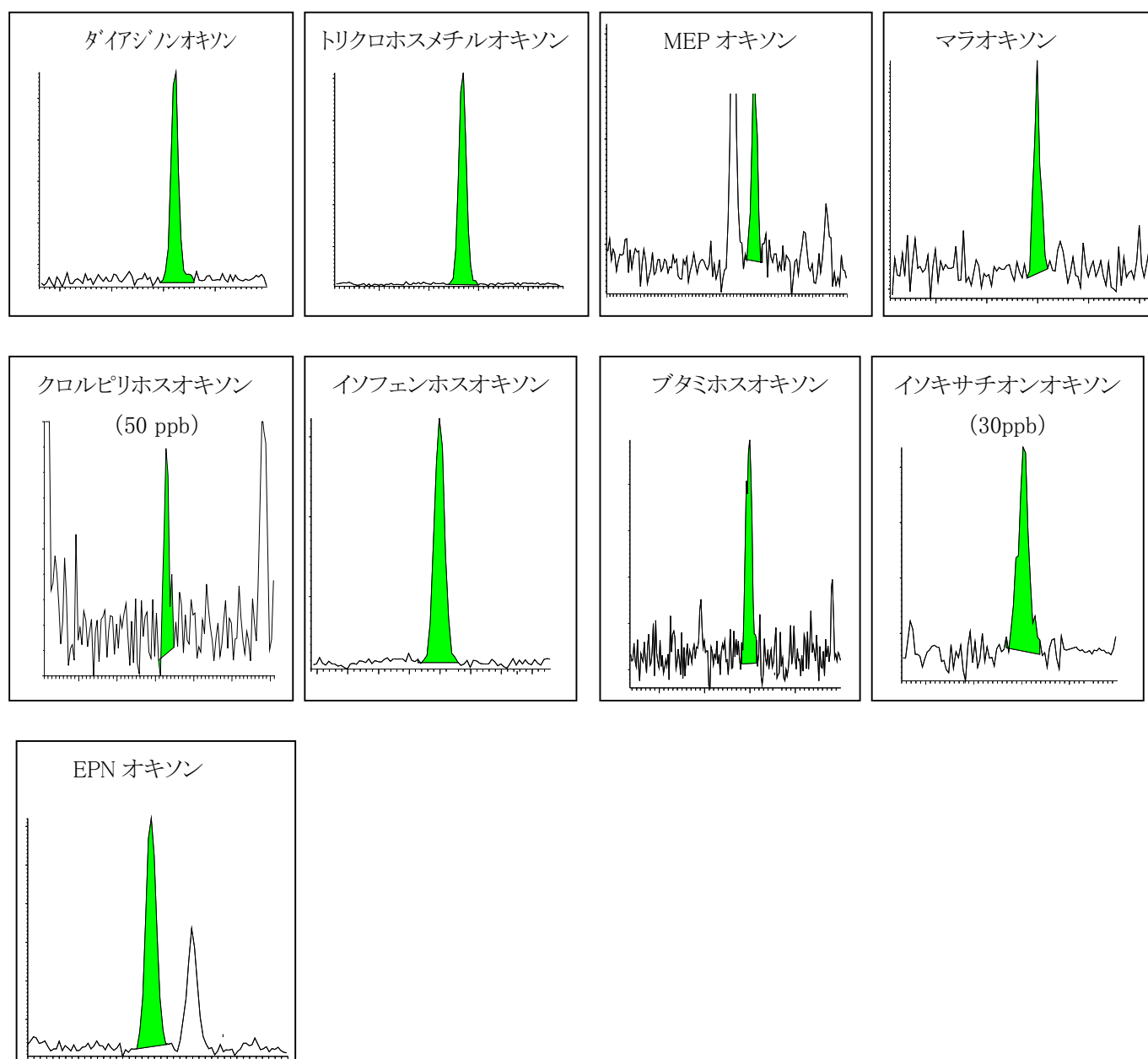


図 3 オキソン体 9 種のクロマトグラム

次に、検量線における直線性を確認した所、全ての水質農薬において、相関係数 0.995～0.999 と良好な相関を確認した。また、表4には、今回新たに追加したオキソン体 9 種の CV% を示す。表4に示すように、水道法で求められる 20%以内の再現性を十分満足する結果が得られた。

表4 オキソン体の再現性

農薬名	CV%				
	1ppb	10ppb	30ppb	50ppb	300ppb
ダイアジノンオキソン	6.7	5.9	3.4	2.4	2.7
トリクロホスメチルオキソン	8.8	5.5	3.1	5.0	2.8
フェントロチオンオキソン	13.6	3.7	3.4	1.7	2.5
マラオキソン	6.0	5.5	3.2	4.6	2.0
クロルピリホスオキソン	-	-	-	2.2	0.0
イソフェンホスオキソン	5.4	4.1	2.3	3.3	1.8
ブタミホスオキソン	31.0	2.1	1.4	1.5	1.7
イソキサチオンオキソン	-	4.2	2.4	2.0	1.7
CNP-アミノ体	4.5	6.6	5.2	2.4	1.4
EPNオキソン	4.2	1.6	1.5	1.8	2.3