

JMS-T100GCV Application Data

## GC-HRTOF-MS を用いた茶中 ピラゾール系農薬の FastGC 測定 『定性分析』

### 【はじめに】

近年、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) の性能向上により、GC と TOF-MS を組み合わせた GC-TOF-MS が開発された。TOF-MS は従来の質量分析計よりも高速なデータ取得が可能であり、その利点を活かした FastGC 法との組み合わせに、最も適した GC-MS 装置である。加えて高分解能型 (HR) TOF-MS は、高分解能で高質量精度なスペクトルを得ることが可能である。

本 MS Tips では、FastGC/HRTOF-MS 法による茶試料中のピラゾール系農薬 (フィプロニル、エチプロール、ピラフルフェンエチル、テブフェンピラド) の定性・定量分析を行い、短時間分析法と高感度分析法としての有用性を確認したので紹介する。

### 【試料及び条件】

測定条件を Table1 に示す。試料調製は、茶試料 5g を『GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)』に基づいて行った (n=3)。また農薬成分を、調製溶液中で各 0.01、0.05、0.1 ppm となるよう添加した。これは茶本来の試料中濃度に換算すると 4、20、40ppb の濃度である。

Table 1 GC/MS measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
Quantitative software	Escore (JEOL Ltd.)
Injection mode	Splitless
Injection temp.	250
Oven temp. program	40 (1min) 50 /min 300 (3.8min)
Injection volume	1µL
Column	DB-5, 10m × 0.18mm, 0.18µm
Carrier gas	He, 0.7mL/min, Constant flow
Ionization mode	El+, 70eV, 300µA
Ion source temp.	250
m/z range	m/z 35 - 500
Spectrum recording time	0.1sec

### 【結果及び考察】

Fig.1 に得られた TIC と、各農薬成分のマスキログラムを示す。FastGC 条件下で測定を行うことにより、4 種のピラゾール系農薬を僅か 6 分以内で検出可能であった。また Fig.1 右図にはフィプロニルのマスキロ

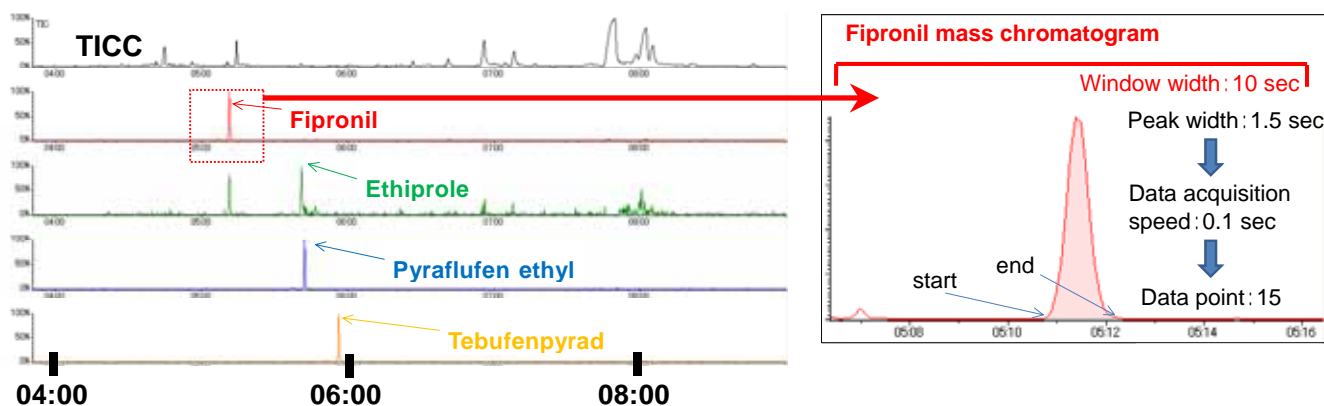


Fig.1 TIC chromatograms and Mass chromatograms

マトグラムの拡大図を示しているが、FastGC 条件下ではクロマトグラムピークは、半値幅の狭い非常にシャープなものとなる。JMS-T100GCV は高速なデータ取り込みが可能であり、最大 0.04 秒/spectrum(25Hz)での測定が可能である。今回の測定では、0.1 秒/spectrum(10Hz)にて測定を実施したが、クロマトグラムピーク 1 本に対し、およそ 15 点程度のデータポイント数が得られており、充分なデータポイント数をもって検出が可能であった。

Fig.2 にフィプロニルの質量スペクトルを示す。

低濃度になるほど、茶試料由来のイオン(夾雑成分)が顕著に観測されたものの、特徴的な  $m/z$  350.95、366.94、419.94 など観測されており、その結果試料溶液 0.01ppm(実試料中 4ppb)においても、NISTライブラリ検索ではフィプロニルを第 1 位の候補として検出された。また併せて精密質量解析を実施したところ、特徴的な 3 つのイオン  $m/z$  350.95、366.94、419.94 に対して、全て  $2.0 \times 10^{-3}u$  以下の良好な精度をもって精密質量が得られた。Table2 に、4 種のピラゾール系農薬において観測された特徴的なイオン種の精密質量解析結果を示す。

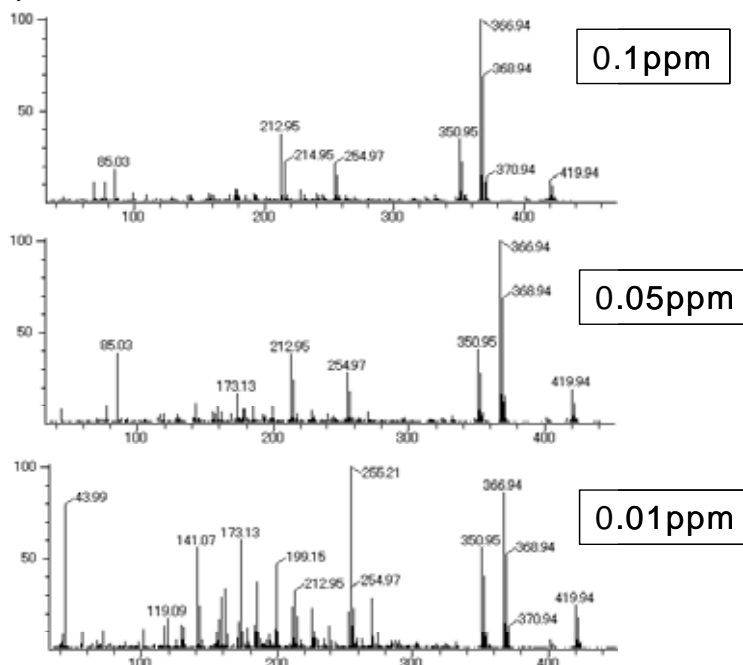


Fig.2 Mass spectra of Fipronil.

JMS-T100GCV は、夾雑成分の多い実試料においても、高いスペクトル感度と高い質量精度を同時に活かした測定が容易に可能である。従来の GC/MS 同様にライブラリ検索による定性分析に加えて、精密質量測定による各イオンでの定性分析も可能であった。

Table 2 Results of exact mass measurements.

#### Fipronil

ion	$C_{11}H_4Cl_2F_3N_4S$	$C_{11}H_4Cl_2F_3N_4OS$	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4S$
Calc. exact mass	350.9486	366.9435	419.9438

ppm	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )
0.1	350.9473	-1.3	366.9417	-1.8	419.9435	-0.3
0.05	350.9472	-1.4	366.9423	-1.2	419.9425	-1.3
0.01	350.9474	-1.2	366.9431	-0.4	419.9449	1.1

#### Pyraflufen ethyl

ion	$C_{12}H_8Cl_2F_3N_2O_2$	$C_{13}H_9ClF_3N_2O_4$	$C_{15}H_{13}Cl_2F_3N_2O_4$
Calc. exact mass	338.9915	349.0203	412.0205

ppm	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )
0.1	338.9917	0.2	349.0194	-0.9	412.0212	0.7
0.05	338.9911	-0.4	349.0184	-1.9	412.0207	0.2
0.01	338.9914	-0.1	349.0191	-1.2	412.0201	-0.4

#### Ethiprole

ion	$C_8H_4Cl_2F_3N_2$	$C_{11}H_5Cl_2F_3N_4S$	$C_{13}H_9Cl_2F_3N_4S$
Calc. exact mass	254.9704	351.9564	379.9877

ppm	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )
0.1	254.9722	1.8	351.9577	1.3	379.9894	1.7
0.05	254.9721	1.7	351.9547	-1.8	379.9885	0.8
0.01	254.9767	6.4	351.9563	-0.1	379.9897	2.0

#### Tebufenpyrad

ion	$C_7H_8ClN_2O$	$C_{17}H_{21}ClN_3O$	$C_{18}H_{24}ClN_3O$
Calc. exact mass	171.0325	318.1373	333.1608

ppm	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )	Meas. exact mass	Error ( $10^{-3}u$ )
0.1	171.0343	1.8	318.1379	0.6	333.1617	0.9
0.05	171.0335	1.0	318.1383	1.0	333.1614	1.7
0.01	171.0333	0.8	318.1388	1.5	333.1616	0.8

#### 【参考文献】

生方他、第 97 回日本食品衛生学会学術講演会要旨集 p20(2009)