

トリプル四重極 GC/MS/MS による 新規規制物質を含む水道規制農薬の分析



＜要旨＞ 2013年4月に新たに水道管理項目の農薬類の分類の見直しと、新たな標準検査法が設定されました。新規規制農薬を含むすべての農薬で、標準溶液5ppbの検出が可能で、繰り返し再現性も134成分中130農薬で10%未満でした。

Key Words: トリプル四重極 GC/MS、水道規制農薬、MRM

1. はじめに

2013年4月に新たに水道管理項目の農薬類の分類見直しおよび目標値が改正されました。同時に、新たな標準検査法（一斉分析法）が設定されました。これまで規制されていた農薬にさらに48成分が追加され、合わせて130成分以上の農薬が測定対象となりました。多成分一斉分析では、選択性の高いGC/MS/MSを用いることで、近接する他の農薬の干渉を受けることが少なく、迅速かつ快適な解析作業を行うことができます。

本アプリケーションノートでは、トリプル四重極GC/MS/MSによる高感度かつ高選択的な分析法をご紹介します。

2. 測定条件

装置: Agilent 7890B GC/7000C with 7693 ALS
(Extractor lens: 6mm)

カラム : VF-5ms 30m, 0.25mm, 0.25 μ m
注入口 : S/SL (Ultra Inert Splitless w/wool, P/N 5190-2293 使用)
注入量 : 2 μ l
注入法 : パルスドスプリットレス (30psi, 1min)
注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C
オープン : 70 $^{\circ}$ C (1min)-10 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C (0min)-5 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C (0min)-10 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C (1min)
カラム流量 : 1.2ml/min (定流量モード、リテンションタイムロッキング使用、クロルピリホスメチル = 15.75min)
コリジョンガス : 窒素 1.5ml/min
クエンチガス : ヘリウム 2.25ml/min
インターフェース温度 : 280 $^{\circ}$ C
イオン源温度 : 280 $^{\circ}$ C
チューニング : オートチューン (ゲイン係数 10)
MRM 条件 : 農薬データベースに従う

3. 結果

弊社で提供しているMRMデータベースに基づき、MRMの設定を行いました。Fig. 1に、対象農薬の標準溶液5ppb (ng/ml)のMRMクロマトグラムを、Table 1に、標準溶液5ppb (ng/ml)の面積値の繰り返し再現性 (n=5)を示しました。

極性の高い農薬や有機リン系農薬のオキソソン体ではマトリックス効果が高いことが知られており、これを防ぐためにPEG 300 (polyethylene glycol 300)を添加したもの (オンカラムで500ng)と添加なしの両方で測定を行いました。測定対象とした134成分中、PEGありでは130成分で、PEGなしでは125成分がRSD10%未満と良好な結果でした。また、1~200ppbの7点で検量線を取り、決定係数 (R^2)も一部の農薬を除き0.99以上と良好な結果が得られました。

なお、水道農薬では一部注意が必要な農薬があります。インダノファンはジクロロメタン溶液中で分解するため、アセトン溶液と比較して感度が著しく落ちます。ピラゾキシフェンはGCのオープン温度を急速に昇温するとカラム中で分解し、検出しないことがあります。またジクロロボスはトリクロロホンへの熱分解物も考慮する必要があります。高沸点化合物の更なる高感度化、トリクロロホンの熱分解の抑制にはMMI注入口 (マルチモード注入口)が適しています。アプリケーションノート【GC-MS-201307AZ-003】を参照ください。



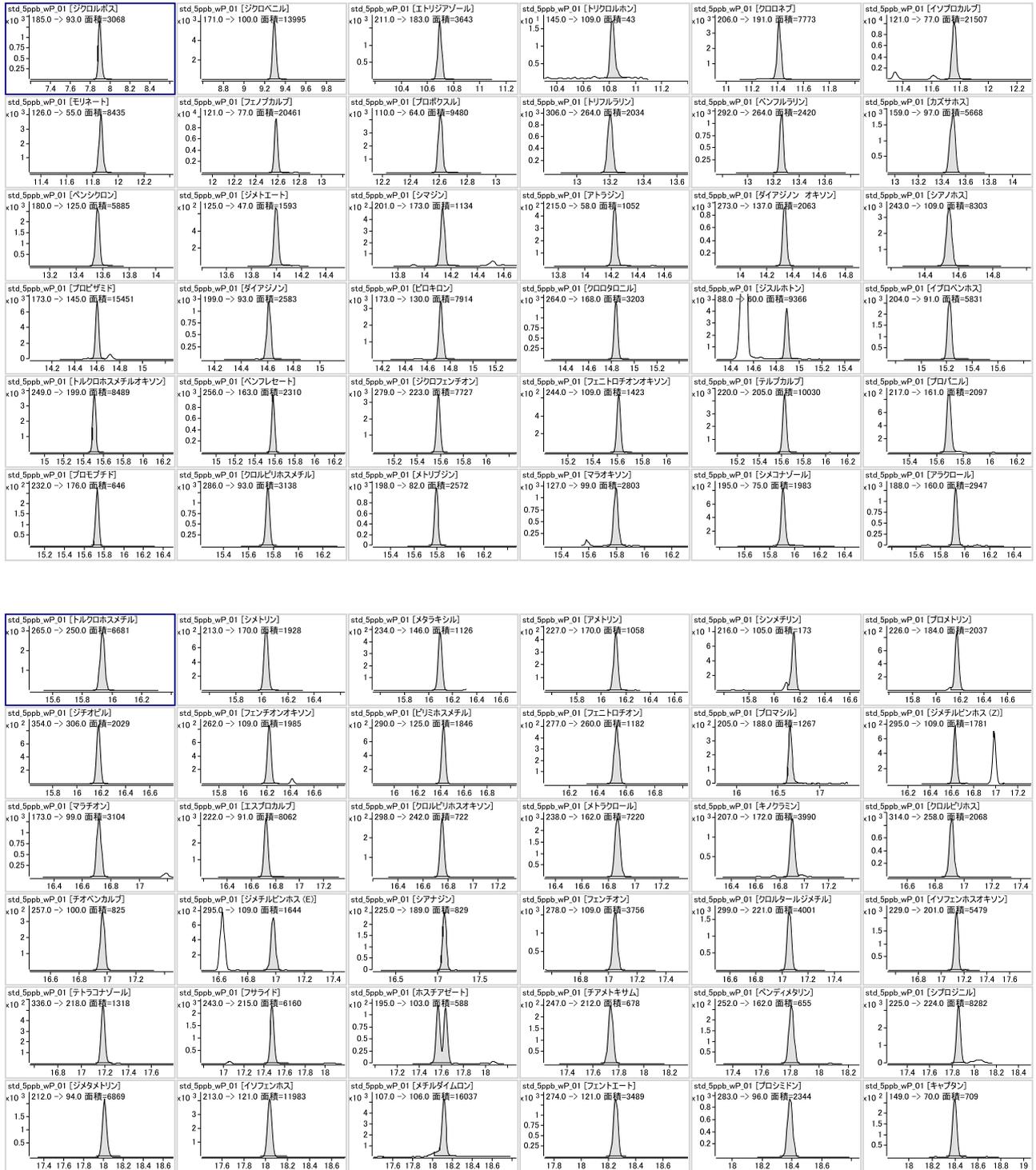


Fig. 1 農薬標準溶液 5ppb のMRM クロマトグラム

Table 1 標準溶液 5ppb の面積繰り返し再現性

化合物名	RT	決定 係数 R ²	PEG	
			なし %RSD	あり %RSD
ジクロロボス	7.88	0.996	0.7	4.2
ジクロベニル	9.28	0.999	2.6	2.0
エトリアゾール	10.69	0.999	1.8	3.2
トリクロロホン	10.79	0.953	9.4	6.2
クロロネブ	11.40	0.999	1.9	3.6
イソプロカルブ	11.75	0.999	0.9	1.8
モリネート	11.86	0.999	1.3	2.2
フェノカルブ	12.57	0.998	1.1	2.0
プロボクスル	12.60	0.996	1.7	1.8
トリフルラリン	13.20	0.997	3.0	4.9
ベンフルラリン	13.26	0.995	2.1	7.2
カズサホス	13.48	0.997	1.7	5.1
ベンシクロン	13.55	0.998	0.5	2.8
ジメトエート	13.97	0.997	1.9	5.9
シマジン	14.12	0.998	3.1	6.2
アトラジン	14.21	0.998	3.0	3.8
ダイアジノンオキソン	14.31	0.993	6.4	9.1
シアノホス	14.52	0.998	2.4	3.0
プロピザミド	14.58	0.999	1.6	2.6
ダイアジノン	14.61	0.999	3.6	2.5
ピロキロン	14.70	0.999	3.3	2.8
クロロタロニル	14.82	0.998	2.6	4.3
ジスルホトン	14.88	0.998	0.9	1.9
イプロベンホス	15.21	0.997	3.4	5.0
トルクロホスメチルオキソン	15.50	0.997	2.1	5.9
ベンフレセート	15.58	0.998	4.8	7.4
ジクロフェンチオン	15.58	0.998	3.9	3.4
フェントロチオンオキソン	15.60	0.992	4.7	8.2
テルブカルブ	15.62	0.998	4.8	4.3
プロバニル	15.66	0.998	5.6	6.1
プロモブチド	15.73	0.998	12.8	5.4
クロルピリホスメチル	15.75	0.998	4.3	4.0
メトリアジン	15.77	0.997	4.1	4.5
マラオキソン	15.79	0.993	6.0	4.6
シメコナゾール	15.90	0.997	3.4	6.6
アラクロール	15.92	0.997	1.8	5.1
トルクロホスメチル	15.93	0.998	3.6	4.4
シメトリン	16.02	0.998	7.0	6.6
メタラキシル	16.09	0.998	4.5	10.2
アメトリン	16.11	0.997	5.5	3.8
ジメチリン	16.15	0.993	28.8	12.4
プロメトリン	16.16	0.997	5.2	7.1
ジチオビル	16.18	0.996	7.4	6.6
フェンチオンオキソン	16.21	0.995	7.0	7.8
ピリミホスメチル	16.42	0.998	7.1	5.1
フェントロチオン	16.53	0.994	8.8	7.8
プロマシル	16.60	0.995	9.0	7.9
ジメチルピリホス (Z)	16.62	0.997	5.7	6.0
マラチオン	16.72	0.994	3.9	5.6
エスプロカルブ	16.72	0.998	3.3	5.1
クロルピリホスオキソン	16.75	0.993	13.2	10.4
メトラクロール	16.87	0.997	2.6	4.8
キノクラミン	16.88	0.995	5.2	6.4
クロルピリホス	16.91	0.997	9.6	4.7
チオベンカルブ	16.97	0.997	5.6	6.9
ジメチルピリホス (E)	16.98	0.995	7.2	8.9
シアナジン	17.03	0.997	7.6	2.9
フェンチオン	17.04	0.997	6.6	4.6
クロルタールジメチル	17.05	0.998	1.7	5.4
イソフェンホスオキソン	17.12	0.998	4.8	7.5
テトラコナゾール	17.18	0.997	5.2	9.1
フサライド	17.48	0.998	1.7	3.8
ホスチアゼート	17.56	0.994	9.3	9.3
チアメトキサム	17.72	0.996	10.5	3.9
ベンディメタリン	17.81	0.993	9.6	9.5
シプロジニル	17.85	0.997	1.4	4.9
ジメタメトリン	17.97	0.999	1.3	2.9
イソフェンホス	18.01	0.999	1.2	2.6
メチルダイムロン	18.09	0.999	1.4	2.2
フェントエート	18.23	0.999	4.9	5.4
プロシミドン	18.38	0.999	4.8	6.1
キャプタン	18.38	0.993	5.5	5.9
トリフルミゾール	18.38	0.998	3.1	5.2
ジメビベレート	18.39	0.998	1.1	2.1
ブタミホスオキソン	18.41	0.991	2.8	4.2
メチダチオン	18.69	0.997	1.6	3.1
プロバホス	18.72	0.996	11.8	4.7
テトラクロルピリホス	18.84	0.998	4.9	4.6
バクプロトラゾール	18.89	0.996	3.0	6.4
ブタクロール	18.92	0.997	13.5	8.3
ブタミホス	19.15	0.994	5.7	7.2
エンドスルファン (α)	19.15	0.999	6.8	2.7
ナプロバミド	19.33	0.997	9.3	9.7
フルトラニル	19.35	0.997	2.9	4.4
メドミノストロピン (E)	19.45	0.997	2.8	3.1
プレチラクロール	19.52	0.996	7.6	6.7
イソキサチオンオキソン	19.55	0.989	3.3	7.7
イソプロチオラン	19.55	0.997	11.8	9.1
チフルザミド	19.75	0.996	4.0	5.5
ウニコナゾール P	19.77	0.992	4.7	8.0
フェンチオンオキソン	19.81	0.985	11.0	5.5
フェンチオンオキソン	19.91	0.989	18.1	5.8
ブプロフェジン	19.96	0.996	9.2	9.7
クロロニトロフェン代謝産物	20.03	0.934	4.7	10.8
イソキサチオン	20.32	0.989	5.1	4.9
シプロコナゾール	20.41	0.996	1.7	6.2
ピリミノバクメチル (Z)	20.70	0.996	3.2	7.5
フェンチオン	20.81	0.992	8.9	4.5
エンドスルファン (β)	20.93	0.999	3.7	2.4
フェンチオン	20.95	0.995	5.1	5.3
メプロニル	21.46	0.993	3.8	8.1
クロロニトロフェン	21.83	0.995	5.5	5.8
エディフェンホス	21.96	0.999	2.5	1.9
プロピコナゾール I	21.97	0.999	4.0	3.8
ピリミノバクメチル (E)	22.06	0.999	4.1	4.0
エンドスルファン	22.11	0.998	2.8	3.2
プロピコナゾール II	22.18	0.999	5.5	4.1
EPN オキソン	22.36	0.994	3.2	0.6
テニルクロール	22.52	0.998	4.5	5.2
テブコナゾール	22.65	0.998	3.9	5.1
ピリブチカルブ	23.27	0.996	1.9	4.6
ピリダフェンチオン	23.47	0.993	3.9	8.5
アセタミプリド	23.51	0.995	5.9	8.0
イプロジオン	23.52	0.975	5.4	7.1
EPN	23.82	0.993	2.4	3.5
ビベロホス	23.86	0.991	5.6	7.1
クミルロン	23.94	0.998	11.8	8.5
オリサストロピン	24.20	0.989	5.0	6.4
アニコホス	24.32	0.992	5.9	5.8
ビフェノックス	24.39	0.991	8.9	9.3
インダノファン	24.41	0.999	12.4	18.9
フラメトビル	24.55	0.994	3.8	7.1
ホサロン	24.92	0.993	3.7	6.3
ピリプロキシフェン	25.25	0.997	1.4	5.0
シハロホップブチル	25.33	0.994	2.7	7.5
メフェナセット	25.36	0.995	1.0	6.0
ピラクロホス	26.42	0.996	2.8	6.8
エトベンザニド	27.85	0.996	3.3	6.1
カフェンストロール	27.88	0.994	5.6	4.9
ボスカリド	28.79	0.996	1.4	5.0
エトフェンブックス	29.28	0.997	1.0	5.5
チアクプロリド	29.87	0.998	2.7	3.9
ジフェコナゾール	31.20	0.995	2.2	7.0
ピラゾキシフェン	31.38	0.997	8.6	14.4

【GC-MS-201402SG-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp