Self-Cleaning イオン源を搭載した、7890B GC/ 7000C トリプル四重極による水質規制農薬の分析

＜要旨＞

Self-Cleaning イオン源は、イオン源に微量の水素を流しイオン源の汚れを最小限に抑制する、アジレントの特許技術です。この機能を搭載する事により、レスポンスの安定性、直線性の改善が期待されます。

本アプリケーションノートでは、水質規制農薬の分析において、Self-Cleaning イオン源を用い、直線性などを評価したところ、良好な結果が得られましたので報告致します。

またこの結果より、Self-Cleaning イオン源は、高精度な分析が要求される、近年の農薬分析において、非常に有効な技術であると考えられます。

Key Words:
Self-Cleaning イオン源、7890B、7000C，水質規制農薬

1. はじめに

2013 年 3 月に水質管理項目の農薬類の目標値が改正されました。同時に、従来の対象農薬リストに掲載されていない農薬類のうち、積極的に安全性評価及び検出状況に係る知見の収集に努める要検討農薬類が示され、モニターする農薬の種類が大幅に増加しました。この結果、一斉分析法において、分離が不十分となり各農薬由来のイオンが干渉を引き起こすケースもあります。

このため 7000C トリプル四重極において MRM による選択性の高い分析を行う事で、干渉を低減し、かつ高感度に分析する事が可能です。（アプリケーションノート：GC-MS-201402SG-001 参照）

本アプリケーションノートではさらに Self-Cleaning イオン源を使用する事により、精度の高い安定した分析が可能であると確認できましたので、結果について紹介します。

2. 分析条件

装置: 7890B/ 7000C トリプル四重極
注入口: マルチモード注入口 (MMI)
注入口温度: 75℃(0.01min)-100℃/min-300℃
※コンプレッサーエアーによる空冷を使用。
注入法: パルスドスプリットレス
注入量: 2μL
ライナー: Ultra Inert Splitless, 2mm, Dimpled (P/N: 5190-4006)
カラム: VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25μm P/N: CP8944)
オーブン: 70℃(1min)-10℃/min-200℃-5℃/min-290℃ /min-10℃/min-320℃(1min)
カラム流量: He 約 1.2mL/min (定流量モード)
※クロルピリホスメチルを 15.75min にリテンションタイムロッキング(RTL)
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: 300℃
イオン源温度: 300℃
四重極温度: 150℃
測定 モード: MRM
溶媒待ち時間: 5 min
チューニング: オートチューニング
Self-Cleaning: あり、常に水素をオン
※水素ガスは高純度水素発生装置より供給。

3. 標準溶液、及び、分析内容

下記の標準溶液を混合し、ジクロロメタンで希釈し、標準溶液としました。

a. 農薬混合標準液 59
(水質分析 GC/MS 対象 75 種，関東化学製)
b. 農薬混合標準液 47
(水質分析 GC/MS 対象 8 種，関東化学製)
c. クロルニトロフェンアミノ体
（残留農薬試験用，関東化学製）
d. 48 種農薬混合標準液
(水質-5，和光純薬工業製)
e. 内部標準物質混合原液 3
(農薬分析用，関東化学製)

これらの溶液を 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ppb となるように調製しました。なお内部標準物質の濃度は 200 ppb です。

これらの標準溶液を分析し、検量線を作成しました。また、5ppb 標準溶液を 6 回分析し、再現性を確認しました。

4. 分析結果

検量線はすべて、絶対(外部)標準法で作成しました一例としてジクロルボスの検量線を図 1 に示します。ジクロルボスの決定係数(r^2)は 0.9998 であり、非常に良好な直線性が得られたことが確認できました。

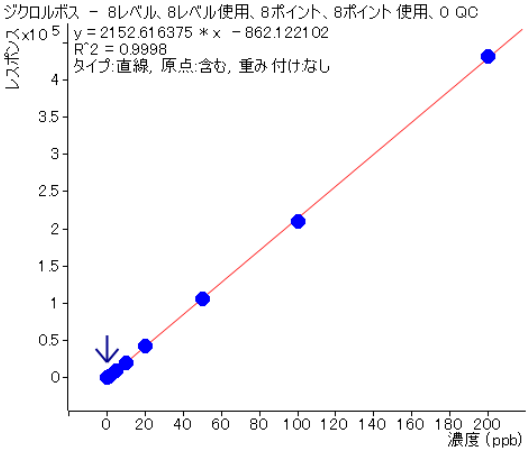


図 1. ジクロルボスの検量線(1-200ppb, 8 点)

検討を行った、合計 136 ピークの決定係数(r^2)の平均値は 0.9983 であり、すべての農薬において良好な直線性が得られたことが確認できました。表 1 に、すべての成分の決定係数を示しました。

また、同様に 5ppb の再現性を示しました。ほとんどの農薬で相対標準偏差(%RSD)が 10%以内、すべての農薬で 20%以内の再現性が得られました。%RSD が 10%を超える農薬のほとんどがオキソン体やピラゾキシフェンといった、注入口、カラムでの分解、吸着が著しい農薬でした。このため、Self-Cleaning イオン源を用いたシステムにおいても、注入口、カラムの先端のメンテナンスは非常に重要です。

図 2 にはすべての化合物の 5ppb の MRM クロマトグラムを示しました。Self-Cleaning イオン源では常に MS に水素ガスを導入するため、感度面では、通常のシステムに比べ不利になります。しかしながら、水質規制農薬のルーチン分析において十分な感度を有している事が確認できました。

5. Self-Cleaning イオン源について

常にイオン源を安定化させる Self-Cleaning イオン源には、イオン源洗浄の必要性をなくす（もしくは頻度を大幅に減らす）以外にも下記のようなメリットがあげられます。

-レスポンスの安定性の改善（再現性の向上）
-直線性の改善（決定係数の向上）

6. まとめ

本分析では Self-Cleaning イオン源を使用する事で、十分な感度を確保した上で、優れた直線性、再現性を得ることが可能でした。加えて、イオン源の洗浄、MS の安定化によるダウンタイムを大幅に削減する事が可能です。

※水素ガスの取り扱いについて

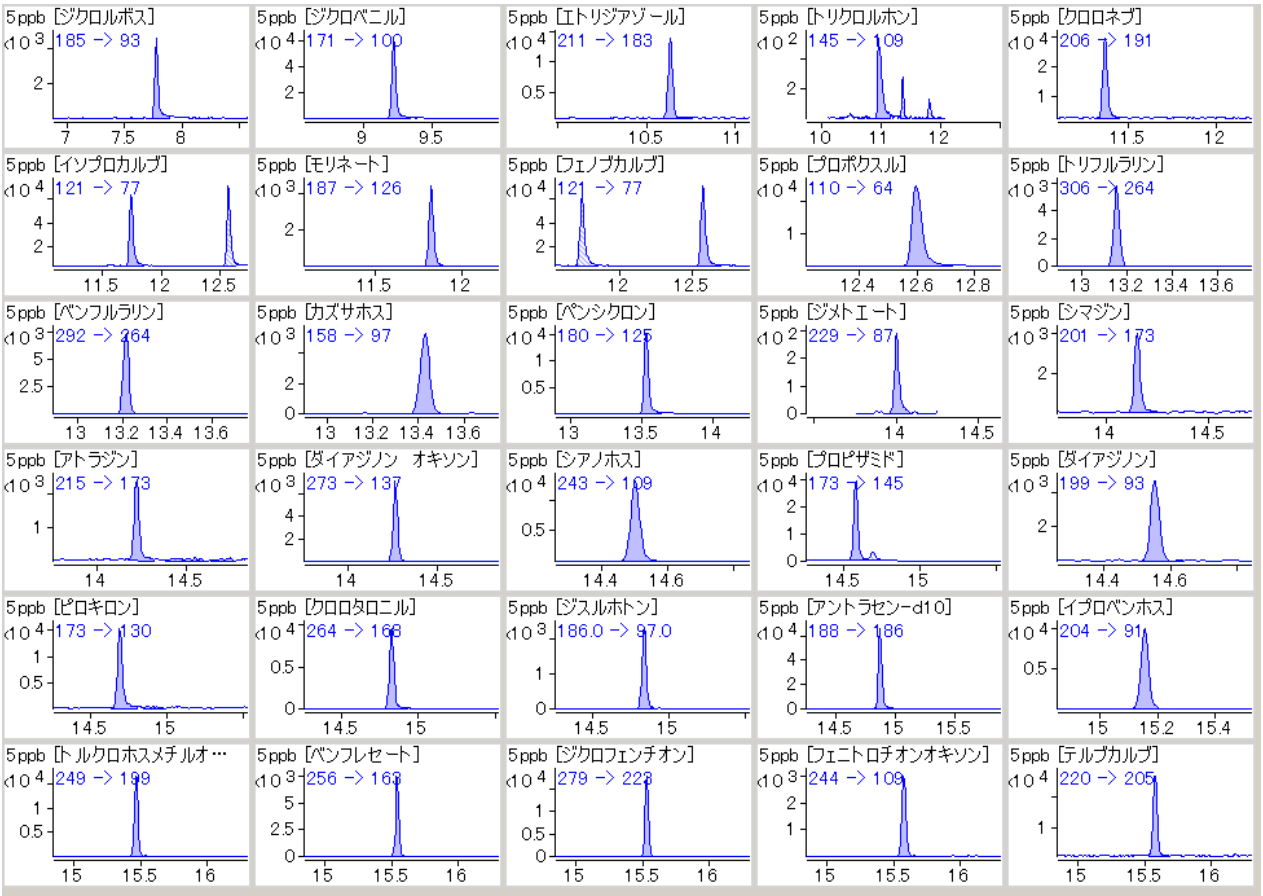
Self-Cleaning イオン源では高純度の水素ガスを使用します。
水素ガスは酸素との混合により極めて引火爆発を起こしやすいガスです。
水素ガスは、水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。
より詳細を
http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538
からご覧いただけます。

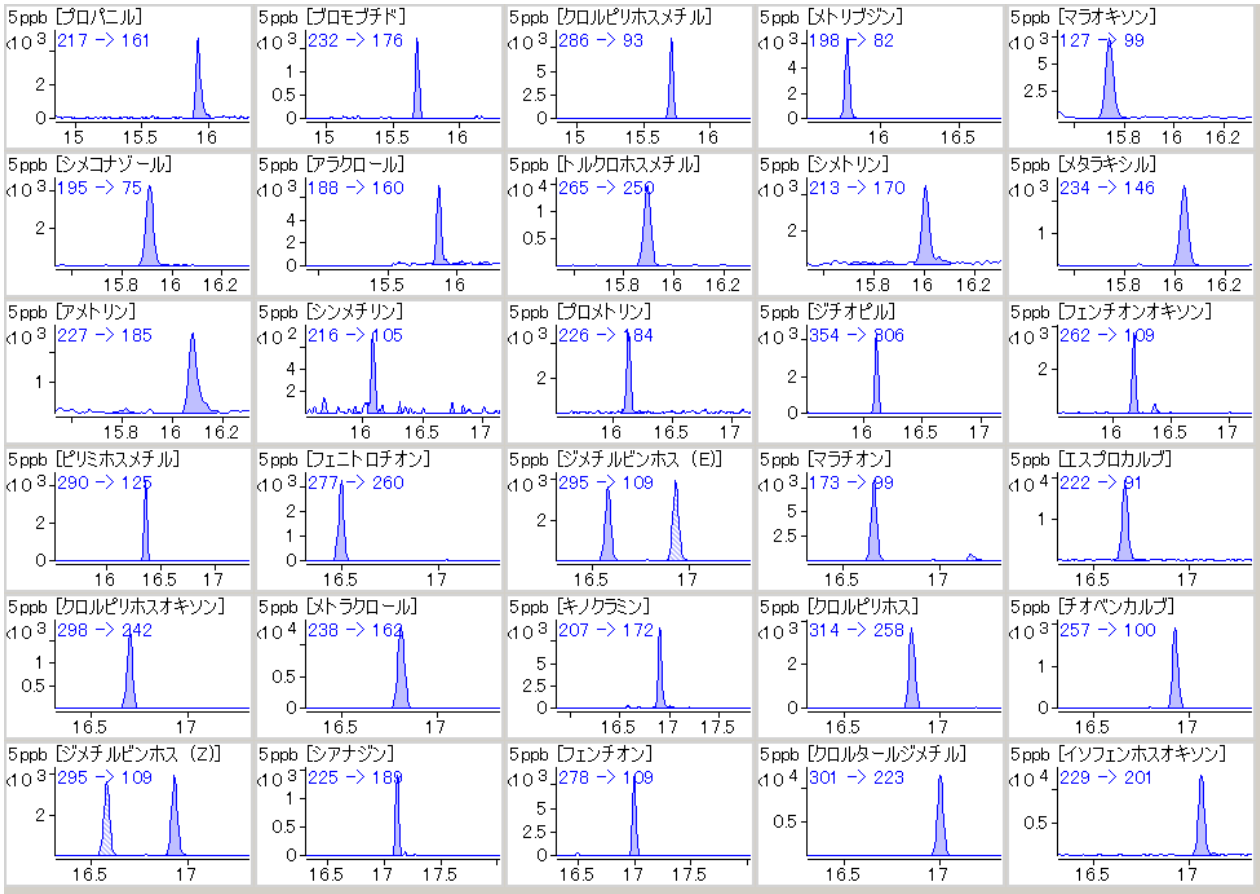
表 1. 各化合物の決定係数(r^2)、及び、繰り返し再現性 (%RSD, n=6)

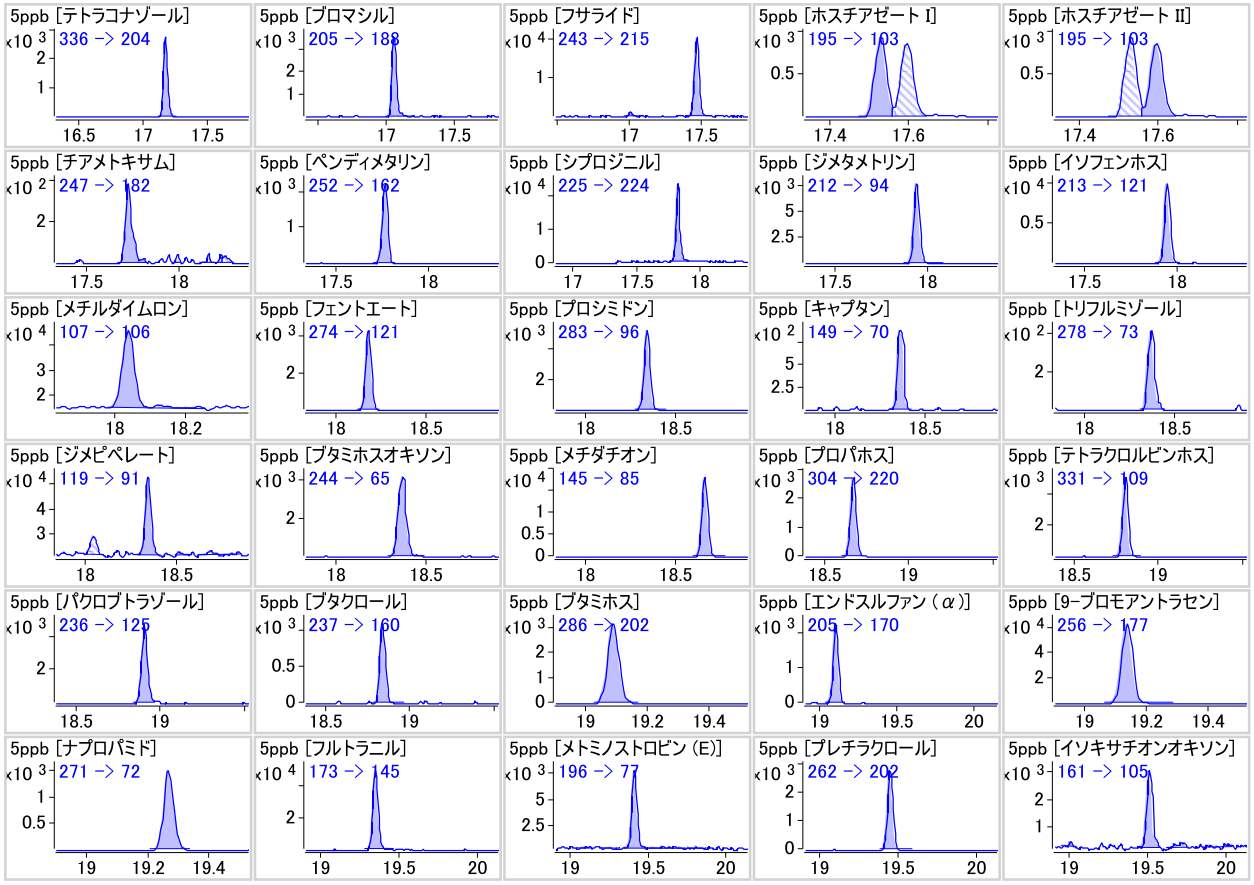
化合物名	トランジション	決定係数 (r^2)	再現性 (%RSD, n=6)	化合物名	トランジション	決定係数 (r^2)	再現性 (%RSD, n=6)
ジクロルボス	185 -> 93	0.9998	3.1	メチルダイムロン	107 -> 106	0.9982	5.1
ジクロベニル	171 -> 100	0.9999	0.9	フェントエート	274 -> 121	0.9990	4.6
エトリジアゾール	211 -> 183	0.9999	3.4	ジメピペレート	119 -> 91	0.9987	5.7
トリクロルホン	145 -> 109	0.9972	7.4	プロシミドン	283 -> 96	0.9991	8.7
クロロネブ	206 -> 191	0.9996	1.2	キャプタン	149 -> 70	0.9908	11.3
イソプロカルブ	121 -> 77	0.9996	0.9	トリフルミゾール	278 -> 73	0.9995	6.1
モリネート	187 -> 126	0.9994	3.5	ブタミホスオキソン	244 -> 65	0.9989	6.3
フェノブカルブ	121 -> 77	0.9996	1.4	メチダチオン	145 -> 85	0.9983	1.9
プロポクスル	110 -> 64	0.9994	1.7	プロパホス	304 -> 220	0.9984	5.4
トリフルラリン	306 -> 264	0.9994	3.0	テトラクロルビンホス	331 -> 109	0.9988	6.9
ベンフルラリン	292 -> 264	0.9990	3.0	ブタクロール	237 -> 160	0.9990	4.2
カズサホス	158 -> 97	0.9996	0.9	パクロブトラゾール	236 -> 125	0.9987	9.2
ペンシクロン	180 -> 125	0.9989	2.5	ブタミホス	286 -> 202	0.9995	4.8
ジメトエート	229 -> 87	0.9949	8.6	エンドスルファン (α)	205 -> 170	0.9991	7.9
シマジン	201 -> 173	0.9987	2.8	9-ブロモアントラセン	256 -> 177		1.9
アトラジン	215 -> 173	0.9983	5.0	ナプロパミド	271 -> 72	0.9996	6.1
ダイアジノン　オキソン	273 -> 137	0.9986	4.2	フルトラニル	173 -> 145	0.9989	1.5
シアノホス	243 -> 109	0.9986	3.3	メトミノストロビン (E)	196 -> 77	0.9980	5.0
ダイアジノン	199 -> 93	0.9992	1.4	ブレチラクロール	262 -> 202	0.9974	4.6
プロピザミド	173 -> 145	0.9990	3.6	イソプロチオラン	290 -> 118	0.9974	14.0
ピロキロン	173 -> 130	0.9988	2.3	イソキサチオンオキソン	161 -> 105	0.9919	13.3
クロロタロニル	264 -> 168	0.9995	4.3	チフルザミド	194 -> 166	0.9986	2.8
ジスルホトン	186.0 -> 97.0	0.9991	6.5	フェンチオンオキソンスルホキシド	263 -> 109	0.9942	1.4
アントラセン-d10	188 -> 186		1.1	ウニコナゾール p	234 -> 165	0.9977	17.4
イプロベンホス	204 -> 91	0.9992	3.4	フェンチオンオキソンスルホン	294 -> 104	0.9926	11.5
トルクロホスメチルオキソン	249 -> 199	0.9988	2.3	ブプロフェジン	172 -> 57	0.9986	6.8
ジクロフェンチオン	279 -> 223	0.9986	2.6	クロルニトロフェンアミノ体	287.0 -> 108.0	0.9988	6.7
ベンフレセート	256 -> 163	0.9981	2.2	イソキサチオン	313 -> 177	0.9967	16.4
フェニトロチオンオキソン	244 -> 109	0.9980	7.3	シプロコナゾール	222 -> 125	0.9991	4.2
テルブカルブ	220 -> 205	0.9987	4.1	ピリミノバックメチル (Z)	302 -> 256	0.9993	4.0
ブロモブチド	232 -> 176	0.9986	8.1	フェンチオンスルホキシド	279 -> 109	0.9990	10.4
クロルピリホスメチル	286 -> 93	0.9982	9.6	エンドスルファン (β)	205 -> 170	0.9996	1.1
マラオキソン	127 -> 99	0.9970	2.3	フェンチオンスルホン	310 -> 105	0.9981	8.7
メトリブジン	198 -> 82	0.9981	2.8	メプロニル	269 -> 119	0.9985	3.2
アラクロール	188 -> 160	0.9987	11.7	クロロニトロフェン	317 -> 287	0.9991	3.6
トルクロホスメチル	265 -> 250	0.9974	8.4	エディフェンホス	173 -> 109	0.9988	4.6
シメコナゾール	195 -> 75	0.9980	4.9	プロピコナゾール I	259 -> 69	0.9996	7.7
プロパニル	217 -> 161	0.9978	4.0	ピリミノバックメチル (E)	302 -> 256	0.9989	5.5
シメトリン	213 -> 170	0.9979	3.1	エンドスルファンサルフェート	272 -> 237	0.9990	1.9
メタラキシル	234 -> 146	0.9960	9.8	プロピコナゾール II	259 -> 69	0.9997	5.5
アメトリン	227 -> 185	0.9998	5.3	EPNオキソン	141 -> 77	0.9986	5.9
シンメチリン	216 -> 105	0.9992	13.6	テニルクロール	288 -> 141	0.9989	4.9
ジチオピル	354 -> 306	0.9992	4.7	テブコナゾール	250 -> 125	0.9985	3.8
プロメトリン	226 -> 184	0.9974	6.9	ピリブチカルブ	165 -> 108	0.9988	1.1
フェンチオンオキソン	262 -> 109	0.9977	6.9	ピリダフェンチオン	340 -> 199	0.9988	3.9
ピリミホスメチル	290 -> 125	0.9981	7.2	イプロジオン	314 -> 245	0.9986	14.0
フェニトロチオン	277 -> 260	0.9989	5.4	アセタミプリド	152 -> 116	0.9980	6.0
ジメチルビンホス (E)	295 -> 109	0.9992	4.3	EPN	169 -> 141	0.9990	2.5
マラチオン	173 -> 99	0.9986	2.7	ピペロホス	320 -> 122	0.9983	4.0
エスプロカルブ	222 -> 91	0.9981	4.4	クリセン-d12	240 -> 238		2.8
クロルピリホスオキソン	298 -> 242	0.9969	2.9	クミルロン	267 -> 149	0.9970	12.7
メトラクロール	238 -> 162	0.9987	18.1	オリサストロビン	205 -> 116	0.9988	8.0
クロルピリホス	314 -> 258	0.9989	4.4	インダノファン	174 -> 159	0.9985	6.4
キノクラミン	207 -> 172	0.9987	4.0	アニロホス	226 -> 157	0.9983	10.5
チオベンカルブ	257 -> 100	0.9995	7.1	ピフェノックス	341 -> 189	0.9977	14.0
ジメチルビンホス (Z)	295 -> 109	0.9986	5.5	フラメトピル	291 -> 157	0.9986	5.6
フェンチオン	278 -> 109	0.9983	8.3	ホサロン	182 -> 111	0.9981	1.7
クロルタールジメチル	301 -> 223	0.9989	7.9	ピリプロキシフェン	136 -> 78	0.9985	2.5
ブロマシル	205 -> 188	0.9975	2.7	シハロホップブチル	256 -> 120	0.9984	3.9
イソフェンホスオキソン	229 -> 201	0.9981	2.5	メフェナセット	192 -> 136	0.9979	3.2
シアナジン	225 -> 189	0.9982	9.0	ピラクロホス	360 -> 97	0.9976	6.8
テトラコナゾール	336 -> 204	0.9988	7.5	エトベンザニド	179 -> 149	0.9981	6.5
フサライド	243 -> 215	0.9993	1.4	カフェンストロール	188 -> 82	0.9985	6.1
ホスチアゼート I	195 -> 103	0.9986	5.1	ボスカリド	140 -> 112	0.9994	1.5
ホスチアゼート II	195 -> 103	0.9974	9.3	エトフェンプロックス	163 -> 107	0.9995	2.0
チアメトキサム	247 -> 182	0.9990	12.5	チアクロプリド	126 -> 90	0.9979	14.3
ペンディメタリン	252 -> 162	0.9993	2.1	ジフェノコナゾール I	323 -> 265	0.9991	6.2
シプロジニル	225 -> 224	0.9982	2.7	ジフェノコナゾール II	323 -> 265	0.9991	5.7
ジメタメトリン	212 -> 94	0.9985	2.5	ピラゾキシフェン	367 -> 105	0.9985	13.2
イソフェンホス	213 -> 121	0.9975	2.8				

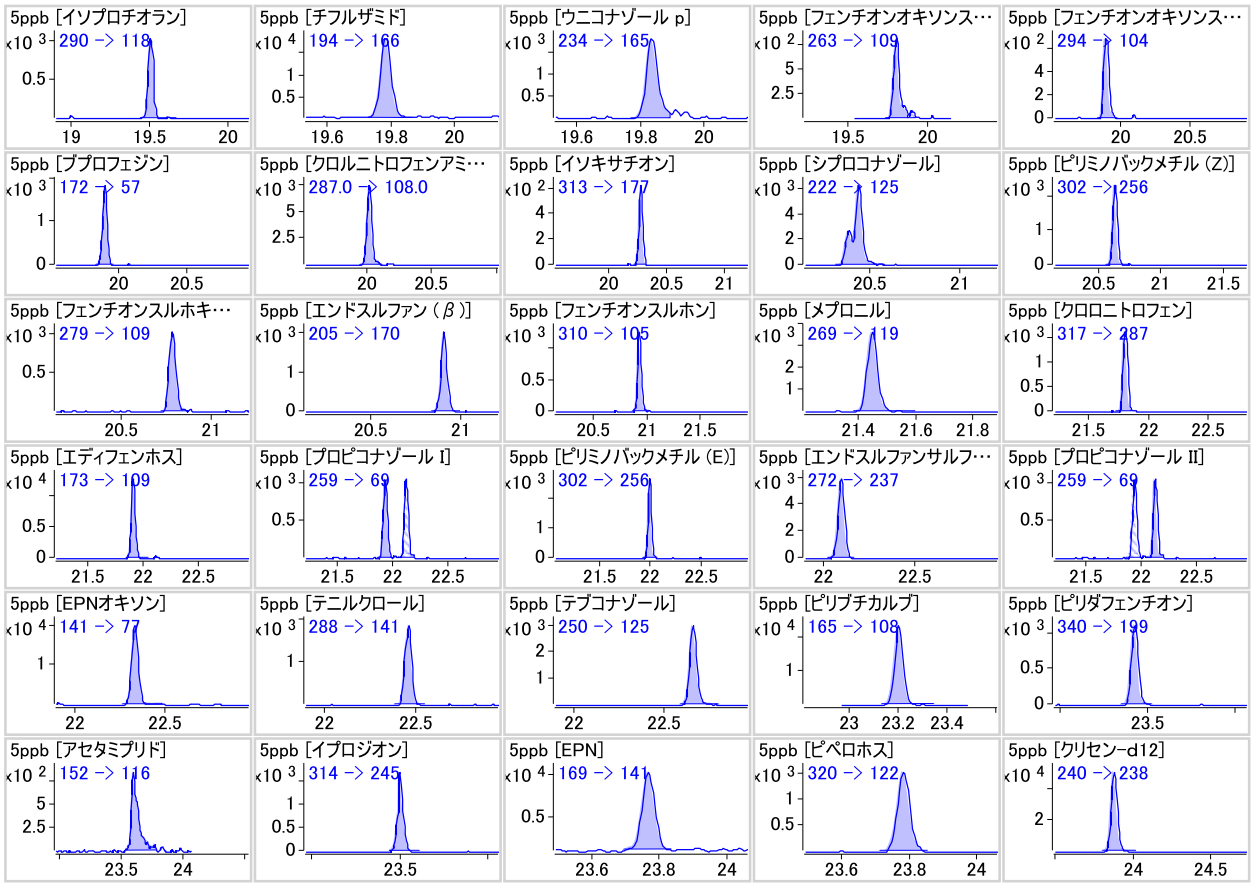
※アントラセン-d10, 9-ブロモアントラセン，クリセン-d12 は IS のため決定係数を表記していません。

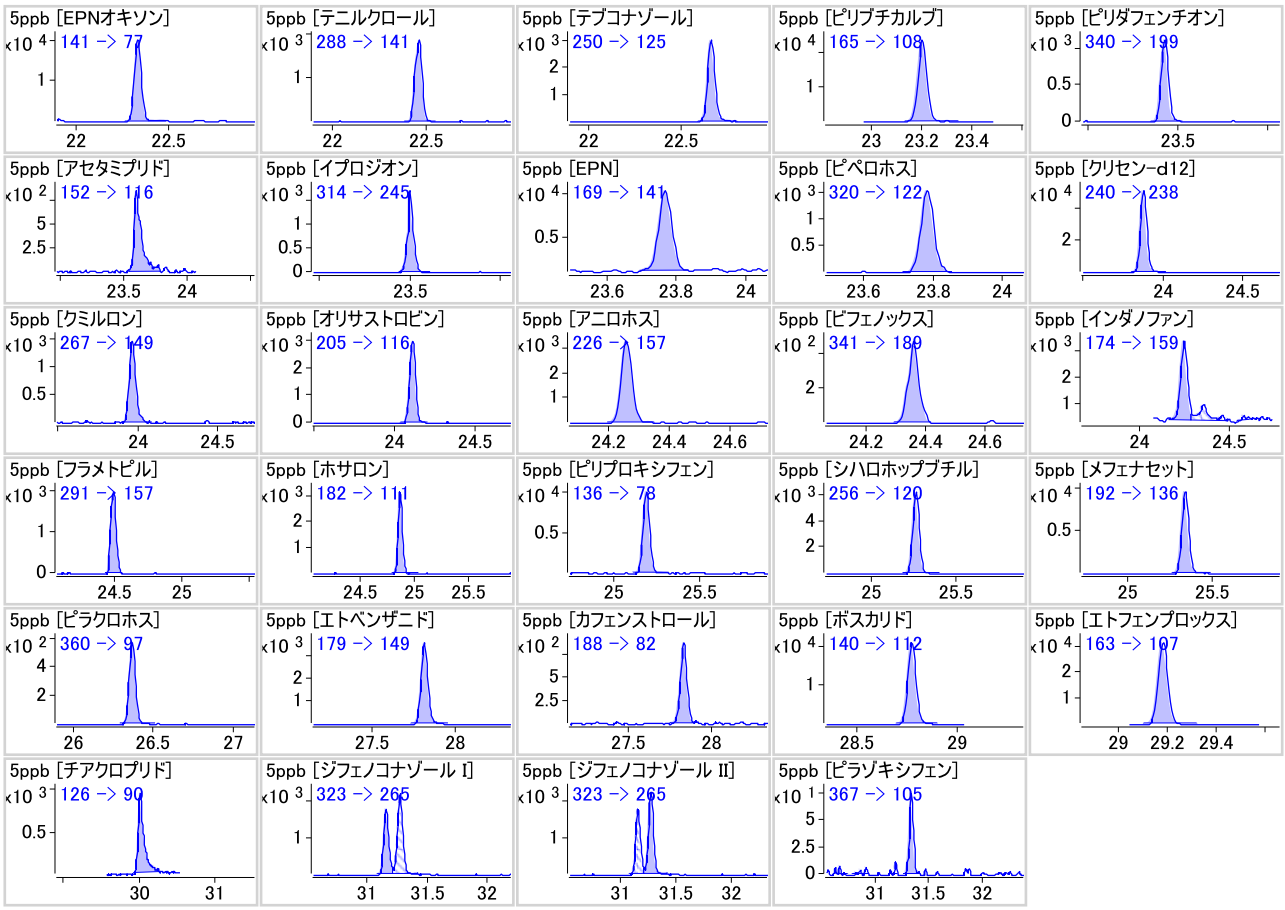
図 2. 5ppb 標準溶液の MRM クロマトグラム






5ppb [テトラコナゾール]
336 -> 204
5ppb [ブロマシル]
205 -> 188
5ppb [フサライド]
243 -> 215
5ppb [ホスチアゼート I]
195 -> 103
5ppb [ホスチアゼート II]
195 -> 103
5ppb [チアメトキサム]
247 -> 182
5ppb [ペンディメタリン]
252 -> 162
5ppb [シプロジニル]
225 -> 224
5ppb [ジメタメトリン]
212 -> 94
5ppb [イソフェンホス]
213 -> 121
5ppb [メチルダイムロン]
107 -> 106
5ppb [フェントエート]
274 -> 121
5ppb [プロシミドン]
283 -> 96
5ppb [キャプタン]
149 -> 70
5ppb [トリフルミゾール]
278 -> 73
5ppb [ジメピペレート]
119 -> 91
5ppb [ブタミホスオキソン]
244 -> 65
5ppb [メチダチオン]
145 -> 85
5ppb [プロパホス]
304 -> 220
5ppb [テトラクロルビンホス]
331 -> 109
5ppb [パクロブトラゾール]
236 -> 125
5ppb [ブタクロール]
237 -> 160
5ppb [ブタミホス]
286 -> 202
5ppb [エンドスルファン (α)]
205 -> 170
5ppb [9-ブロモアントラセン]
256 -> 177
5ppb [ナプロパミド]
271 -> 72
5ppb [フルトラニル]
173 -> 145
5ppb [メトミノストロビン (E)]
196 -> 77
5ppb [プレチラクロール]
262 -> 202
5ppb [イソキサチオンオキソン]
161 -> 105


5ppb [イソプロチオラン]
290 -> 118
5ppb [チフルザミド]
194 -> 166
5ppb [ウニコナゾール p]
234 -> 165
5ppb [フェンチオンオキソンス…
263 -> 109
5ppb [フェンチオンオキソンス…
294 -> 104
5ppb [ブプロフェジン]
172 -> 57
5ppb [クロルニトロフェンアミ…
287.0 -> 108.0
5ppb [イソキサチオン]
313 -> 177
5ppb [シプロコナゾール]
222 -> 125
5ppb [ピリミノバックメチル (Z)]
302 -> 256
5ppb [フェンチオンスルホキ…
279 -> 109
5ppb [エンドスルファン (β)]
205 -> 170
5ppb [フェンチオンスルホン]
310 -> 105
5ppb [メプロニル]
269 -> 119
5ppb [クロロニトロフェン]
317 -> 287
5ppb [エディフェンホス]
173 -> 109
5ppb [プロピコナゾール I]
259 -> 69
5ppb [ピリミノバックメチル (E)]
302 -> 256
5ppb [エンドスルファンサルフ…
272 -> 237
5ppb [プロピコナゾール II]
259 -> 69
5ppb [EPNオキソン]
141 -> 77
5ppb [テニルクロール]
288 -> 141
5ppb [テブコナゾール]
250 -> 125
5ppb [ピリブチカルブ]
165 -> 108
5ppb [ピリダフェンチオン]
340 -> 199
5ppb [アセタミプリド]
152 -> 116
5ppb [イプロジオン]
314 -> 245
5ppb [EPN]
169 -> 141
5ppb [ピペロホス]
320 -> 122
5ppb [クリセン-d12]
240 -> 238



【GC-MS-201408AZ-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

Agilent Technologies