



## トリプル四重極 GC/MS による 水質規制農薬の一斉分析



＜要旨＞ 水質規制農薬 84 化合物について、トリプル四重極 GC/MS 7000B の MRM モードによる一斉分析を行いました。すべての農薬で標準溶液 5ppb が検出され、繰り返し再現性は 5ppb では 77 化合物で RSD が 10%未満、25ppb では全化合物で 10%未満でした。

**Key Words:** トリプル四重極 GC/MS、水質規制農薬、MRM

\*\*\*\*\*

### 1.はじめに

誘導体化をすることなく GC/MS で測定可能な水質規制農薬 85 化合物のうち、標準品を入手できた 84 化合物について、トリプル四重極 GC/MS の MRM モードを用いた分析法の検討を行いました。

### 2.測定条件

トリプル四重極 GC/MS 条件を Table1 に示しました。分析時間は 22 分で、リテンションタイムロッキング(RTL)により、対象農薬の一つであるクロロピリホスのピークを 10.564 min にロックしています。各農薬の MRM トランジションについては、結果とともに Table2 に示しました。

Table 1 トリプル四重極 GC/MS 条件

装置	
GC:	7890A
GCオートサンプラー:	7693
MS:	7000B
GC条件	
注入モード:	パルスドスプリットレス (25psi, パージタイム1min)
注入量:	2 $\mu$ L
サンプル溶媒:	ジクロロメタン
フラッシュ溶媒:	ジクロロメタン:アセトン=9:1, 0.1 $\mu$ L
添加疑似マトリックス:	PEG300, 0.5%
注入口温度:	250 $^{\circ}$ C
カラム:	HP-5ms ui (30m, 0.25mm, 0.25 $\mu$ m)
カラム流量:	1.2mL/min (一定)
オープン温度:	65 $^{\circ}$ C(1min) - 25 $^{\circ}$ C/min - 150 $^{\circ}$ C - 15 $^{\circ}$ C/min - 300 $^{\circ}$ C(7.6min)
インターフェース温度:	280 $^{\circ}$ C
リテンションタイムロック:	クロロピリホス 10.564 min
MS条件	
イオン化法:	EI (70eV)
イオン源温度:	280 $^{\circ}$ C
四重極温度:	150 $^{\circ}$ C
コリジョンガス (N <sub>2</sub> ):	1.5mL/min
クエンチングガス (He):	2.25mL/min
測定モード:	MRM (トランジションについてはTable2を参照)

希釈溶媒にはジクロロメタンを用いました。注入は 7693A オートサンプラーのサンドイッチ注入機能を用いた溶媒フラッシュ法を用いました。即ち、フラッシュ溶媒を吸引後、続けてサンプルを吸引してまとめてインジェクションすることにより、シリンジから全量を確実に排出することができます。また、

フラッシュ溶媒に疑似マトリックスとして 0.5% PEG300 を溶解することにより、注入口やカラムの活性点への農薬の吸着を最小限に抑えています。適当な MRM トランジションを用いることにより、クロマトグラム上の PEG ピークによる干渉は回避できます。測定は 5、10、25、100ppb の各濃度について行いました。

### 3.結果

Fig.1 に 5ppb 標準溶液の MRM 積算クロマトグラムを示します。すべての農薬で 5ppb の検出が可能でしたが、トリクロロホン、キャプタンなど検出下限に近いものもみられました。

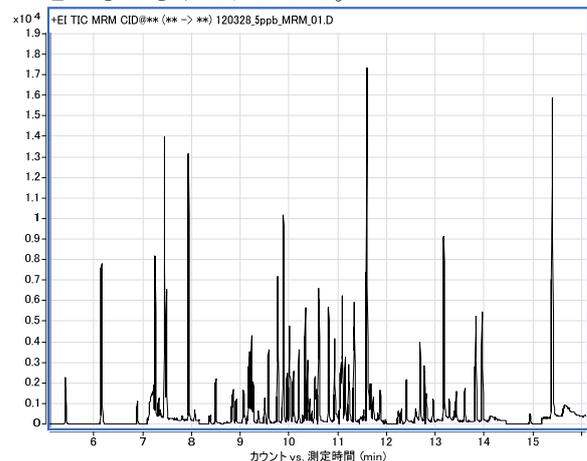


Fig.1 5ppb 標準溶液の MRM 積算クロマトグラム

標準溶液の繰り返し再現性(n=5)を Table2 に示しました。5ppb では 7 成分で RSD が 10%を超えており、そのうち分解し易いトリクロロホンは 20%超でしたが、他の 77 成分は 10%未満でした。25ppb ではすべての成分で 10%未満でした。

4 点で作成した検量線の直線性は、Table2 に示したように決定係数 (R<sup>2</sup>) 0.9914~0.9999 と概ね良好でした。



Table 2 標準溶液の直線性と繰り返し再現性

化合物	定量トランジション	確認トランジション	RT	決定係数 R <sup>2</sup>	%RSD (5ppb)	%RSD (25ppb)
ジクロロボス	185 -> 93	187 -> 93	5.43	0.9994	1.7	2.6
ジクロロベニル	171 -> 100	173 -> 100	6.16	0.9989	1.1	1.2
エトリアゾール	211 -> 183	213 -> 142	6.90	0.9989	2.7	9.3
トリクロロホン	145 -> 109	221 -> 109	6.94	0.9914	23.4	7.5
クロロネブ	208 -> 193	206 -> 191	7.26	0.9989	1.5	1.3
インプロカルブ	136 -> 121	121 -> 77	7.46	0.9993	0.8	2.0
モリネート	126 -> 55	187 -> 126	7.49	0.9992	1.7	0.7
フェノブカルブ	150 -> 121	121 -> 77	7.95	0.9993	1.1	2.4
トリフルラリン	306 -> 264	306 -> 206	8.37	0.9992	3.0	6.7
ベンフルラリン	292 -> 264	292 -> 206	8.40	0.9989	2.2	6.6
ベンシクロン	180 -> 125	182 -> 127	8.51	0.9970	4.8	4.3
ジメトエート	125 -> 47	229 -> 87	8.84	0.9993	2.7	4.2
シマジシ	201 -> 173	201 -> 186	8.86	0.9995	3.6	2.7
アトラジン	215 -> 58	215 -> 173	8.93	0.9996	3.1	2.4
ダイアジノン オキソン	273 -> 137	273 -> 217	9.08	0.9997	3.6	4.8
プロピザミド	173 -> 109	173 -> 145	9.20	0.9991	1.1	0.4
ピロキロン	173 -> 130	172 -> 144	9.24	0.9983	3.1	1.4
ダイアジノン	304 -> 179	199 -> 93	9.28	0.9993	3.1	1.4
ジスルホトン	186 -> 97	274 -> 88	9.38	0.9994	2.6	2.7
クロタロニル	264 -> 168	266 -> 170	9.51	0.9993	3.5	2.7
イプロベンホス	204 -> 91	204 -> 122	9.59	0.9996	4.8	6.0
トルクロホスメチルオキソン	249 -> 199	249 -> 234	9.78	0.9995	1.6	2.3
フェニトロチオンオキソン	244 -> 109	261 -> 244	9.79	0.9988	5.7	6.3
プロモブチド	232 -> 176	296 -> 120	9.87	0.9995	7.5	3.6
テルブカルブ	220 -> 205	205 -> 57	9.90	0.9993	1.2	1.0
マラオキソン	127 -> 99	268 -> 127	9.90	0.9989	2.3	6.4
シメトリン	213 -> 170	213 -> 185	9.97	0.9994	1.0	1.6
トルクロホスメチル	265 -> 250	265 -> 93	10.01	0.9994	3.0	1.4
アラクロー	237 -> 160	188 -> 160	10.03	0.9996	4.5	4.0
メタラキシル	249 -> 190	234 -> 146	10.09	0.9991	3.5	1.4
フェンチオンオキソン	262 -> 247	262 -> 109	10.10	0.9995	3.0	5.5
ジチオビル	354 -> 306	354 -> 286	10.20	0.9993	2.0	1.7
フェニトロチオン	277 -> 260	277 -> 109	10.29	0.9981	11.3	4.9
エスプロカルブ	222 -> 91	222 -> 162	10.34	0.9996	1.6	1.9
マラチオン	173 -> 99	173 -> 127	10.39	0.9992	5.0	6.2
チオベンカルブ	257 -> 100	257 -> 72	10.43	0.9995	3.4	2.4
クロルビリホスオキソン	298 -> 242	270 -> 190	10.48	0.9990	6.1	7.2
フェンチオン	278 -> 109	278 -> 169	10.54	0.9997	2.5	2.8
クロルビリホス	314 -> 258	316 -> 260	10.56	0.9995	5.9	4.5
イソフェンホスオキソン	229 -> 201	229 -> 121	10.62	0.9996	2.5	6.3
フサライド	243 -> 215	241 -> 213	10.83	0.9995	1.1	0.8
ジメタメリン	212 -> 122	212 -> 94	10.95	0.9990	3.5	1.2
ペンディメタリン	252 -> 162	252 -> 191	10.98	0.9988	8.5	4.1
メチルダイムロン	268 -> 107	107 -> 106	11.07	0.9981	3.7	3.0
イソフェンホス	213 -> 121	213 -> 185	11.10	0.9945	3.7	3.0
キャプタン	149 -> 70	264 -> 79	11.15	0.9980	13.5	2.0
フェントエート	274 -> 121	274 -> 125	11.15	0.9992	7.7	4.4
ジメビベレート	145 -> 112	146 -> 69	11.16	0.9995	3.5	2.3
プロシミドン	283 -> 96	285 -> 96	11.23	0.9986	1.3	1.1
ブタミホスオキソン	244 -> 65	244 -> 216	11.25	0.9992	2.8	3.0
メチダチオン	145 -> 85	145 -> 58	11.35	0.9994	2.8	3.2
エンドスルファン (α)	241 -> 206	205 -> 170	11.54	0.9992	3.4	3.0
ブタミホス	286 -> 202	286 -> 185	11.60	0.9997	8.5	3.6
フルトラニル	173 -> 145	281 -> 173	11.61	0.9995	1.9	1.4
ナプロバミド	271 -> 72	271 -> 128	11.63	0.9993	2.7	1.3
イソキサチオンオキソン	161 -> 77	161 -> 105	11.65	0.9987	10.2	3.1
インプロチオラン	290 -> 118	290 -> 204	11.68	0.9992	2.8	2.5
プレチラクロー	262 -> 202	238 -> 162	11.74	0.9995	3.9	4.7
フェンチオンオキシソルスホキシド	263 -> 109	278 -> 263	11.84	0.9989	12.2	7.7
ブプロフェジン	172 -> 57	175 -> 132	11.88	0.9997	0.8	0.8
フェンチオンオキシソルスホン	294 -> 104	294 -> 78	11.88	0.9989	5.5	8.8
イソキサチオン	177 -> 130	313 -> 177	11.99	0.9984	4.4	3.2
フェンチオンスルホキシド	279 -> 109	294 -> 279	12.25	0.9989	5.9	3.9
エンドスルファン (β)	205 -> 170	241 -> 206	12.26	0.9993	5.2	2.2
フェンチオンスルホン	310 -> 109	310 -> 105	12.31	0.9991	6.2	2.6
メブロニル	269 -> 119	269 -> 210	12.42	0.9997	1.7	2.6
クロロントロフェン	317 -> 287	319 -> 289	12.60	0.9982	4.5	7.9
プロピコナゾール I	259 -> 69	259 -> 173	12.69	0.9991	1.8	2.0
エディフェンホス	173 -> 109	310 -> 173	12.70	0.9993	2.0	1.2
プロピコナゾール II	259 -> 69	259 -> 173	12.78	0.9985	3.1	1.6
エンドスルファンサルフェート	272 -> 237	270 -> 235	12.79	0.9990	4.9	0.9
EPNオキソン	141 -> 77	141 -> 51	12.83	0.9962	3.3	3.2
テニルクロール	288 -> 141	288 -> 174	12.97	0.9997	1.5	3.1
ピリブチカルブ	165 -> 108	165 -> 93	13.19	0.9997	1.6	1.9
イブロジオン	314 -> 245	316 -> 247	13.22	0.9942	13.3	5.8
ピリダフェンチオン	340 -> 199	340 -> 109	13.30	0.9995	2.7	2.7
EPN	169 -> 77	169 -> 141	13.40	0.9976	8.3	3.8
ビベロホス	320 -> 122	140 -> 98	13.43	0.9994	5.7	4.1
ビフェノックス	341 -> 310	341 -> 189	13.57	0.9984	10.0	6.6
アニロホス	226 -> 184	226 -> 157	13.62	0.9992	2.7	4.1
ピリプロキシフェン	136 -> 78	136 -> 96	13.84	0.9995	1.6	1.3
メフェナセット	192 -> 136	192 -> 109	13.97	0.9998	1.5	2.7
カフェンストール	188 -> 119	188 -> 82	14.95	0.9999	2.3	1.9
エトフェンブロックス	163 -> 135	163 -> 107	15.40	0.9995	1.2	0.8

## 【GCMS-201204OG-001】

本資料に記載の情報、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

