

7890B GC/ 5977A MSD による 水質規制農薬の分析、及び、マルチモード 注入口による高感度分析

<要旨>

新たに水質管理項目の農薬類に要検討農薬類が追加されました。従来からの対象農薬リストに加え、これらの農薬を加えると、130以上の農薬の一斉分析メソッドが必要となります。本アプリケーションノートでは最新の7890B/5977A MSD を用いた一斉分析メソッドを紹介します。また、通常のスプリットレス注入に加えマルチモード注入口を使用したコールドスプリットレス注入による、高沸点成分、分解しやすい成分に考慮したメソッドの検討も行いました。このメソッドを使用することで、全成分の平均で約3倍、機器検出下限 (Instrument Detection Limit: IDL) が向上しました。

Key Words: 7890B, 5977A, エクストラクタイオン源, マルチモード注入口, IDL, 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。今回は、固相抽出-GC/MS法が適用されている農薬について、一斉分析のメソッド作成を行いました。従来より広く使用されているスプリット/スプリットレス注入口 (S/SL) を使用したメソッドに加え、マルチモード注入口 (MMI) を使用したメソッドの作成も行いました。これは、各農薬の物性が大きく異なるため温度を一定に制御する S/SL では最適化が難しいためです。一方で冷却・高速昇温が可能な MMI では、コールドスプリットレス法を使用することが可能です。本アプリケーションノートでは MMI を使用した、より高感度なメソッドも紹介します。

2. 分析条件

S/SL メソッド

装置: 7890B/ 5977A エクストラクタイオン源
注入口: スプリット/スプリットレス注入口 (S/SL)
注入口温度: 280°C
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 w/wool (P/N: 5190-2293)
カラム: VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25µm P/N: CP8944)
オープン: 70°C(1min)-10°C/min-200°C-5°C/min-290°C/min-10°C/min-320°C(1min)
カラム流量: He 約 1.2mL/min (定流量モード)
※クロロピリホスメチルを 16.113min に RTL

インターフェース温度: 300°C

イオン源温度: 280°C

四重極温度: 150°C

測定モード: SIM

溶媒待ち時間: 5 min

チューニング: オートチューニング (Etune)

MMI メソッド

注入口: マルチモード注入口 (MMI)
注入口温度: 75°C(0.01min)-100°Cmin-320°C
※コンプレッサーエアによる空冷を使用。
ライナー: Ultra Inert Splitless, 2mm, Dimpled (P/N: 5190-4006)
※その他の条件は S/SL 注入口メソッドと同じ

3. 標準溶液

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。

- 農薬混合標準液 59 (水質分析 GC/MS 対象 75 種, 関東化学製)
- 農薬混合標準液 47 (水質分析 GC/MS 対象 8 種, 関東化学製)
- クロロニトロフェンアミノ体 (残留農薬試験用, 関東化学製)
- 48 種農薬混合標準液 (水質-5, 和光純薬工業製)
- 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。

4. 分析結果

表 1 には各成分の S/SL メソッドのリテンションタイム (RT)、ターゲットイオン (T-ion)、クオリファイイオン (Q-ion) を示しました。MMI メソッドにおいては、昇温を行い、徐々にサンプルを気化させるため、ジクロロボスなど溶出の早い成分において、RT が S/SL 注入口メソッドと若干異なります。ただし、これは数成分だけであり、リテンションタイムロッキング及び、SIM テーブルの変更は必要ありません。

S/SL のライナーには Ultra Inert ライナーのウール入りを用いました。また注入口温度も、従来より高い 280°C の設定としました。これは、高沸点成分の気化効率及び、注入口、カラムの先端の汚れ、キャリアオーバーを防ぐことが目的です。特にチアクロプリドなどの成分は注入口温度を上げると感度が大きく上昇します。一方で、トリクロロホンやオキソン体などの成分は注入口のウールの存在、加温等で分解・吸着が起こりやすく、結果として感度の減少が起こります。今回の分析結果においても、S/SL メソッドにおいてはトリクロロホンは感度も低く、他の成分と比較し、検量線の直線性が悪い結果となりました。このため、S/SL メソッドによるトリクロロホンの定量性は非常に悪いと考えられます。

一方で、MMI メソッドは、320°C まで昇温しているため、高沸点成分の高感度化、キャリアオーバーの防止に非常に有効です。トリクロロホンに関しても、低い温度で気化され、カラムに導入されるため、S/SL メソッドに比べ、高感度な分析が可能でした。

以下に MMI の利点を挙げました。

MMI の利点

- コールドスプリットレス注入が可能。
- 高速昇温が可能。
- S/SL 注入口と同じライナーの使用が可能。
- 空冷、炭酸ガス、液体窒素による冷却が可能。
- 通常のスプリット、スプリットレス注入が可能。

表 2. には S/SL メソッド及び、MMI による 5ppb 標準溶液の繰り返し再現性 ($n=6$, %RSD) の結果を示しました。なお、S/SL メソッドでは、いくつかの成分で 5ppb の検出が困難であったため、これらの成分は 20ppb 標準溶液の再現性を示しました。(赤字で表示) また、これらの繰り返し再現性の結果と、下記の式より Instrument Detection Limit (IDL) を算出しました。

IDL の算出

$$IDL \text{ (ppb)} = (t \text{ 値} \times) \times (\%RSD) \times (\text{標準溶液濃度}) \div 100$$

※ t -分布の片側検定の値、6 回の繰り返し注入 (自由度 5) の片側検定の値、3.365 を使用

IDL の計算には、S/N、面積値からの検出下限値の算出とは異なり、再現性 (%RSD) が用いられます。このため、オートサンプラを始めとし、GC、MS、カラムといったすべての部分がファクターとして効いてくるため、使用した機器における検出下限をより正確に評価することが可能です。詳しくは「質量分析におけるシグナル、ノイズ、および検出限界」(テクニカルノート

5990-7651JAJP,

http://www.chem-agilent.com/pdf/low_5990-7651JAJP.pdf を参照下さい。

MMI の使用により、ほぼすべての成分において IDL はトリクロロホンを含むほとんど全ての成分で 1ppb 以下の値を達成できました。全成分の平均で 2.9 倍、IDL が向上しました。この結果より、S/SL と比較し、MMI メソッドの方が、より再現性が高かった事が分かります。再現性向上の理由として、コールドスプリットレス法による、効率的な気化、分解・吸着の抑制が考えられます。また、MMI の昇温が高精度で行われている事が確認できます。

IDL が 5 倍以上向上した成分は以下の 15 成分です。トリクロロホン、ダイアジノンオキソン、マラオキソン、シメトリン、メタラキシル、キノクラミン (ACN)、イソフェンホスオキソン、ジメピペレート、メチダチオン (DMTP)、イソキサチオンオキソン、ピリプチカルブ、EPN、ピペロホス、インダノファン、チアクロプリド
これらの成分は、他の成分と比較し注入口での分解、吸着、キャリアオーバーが特に顕著な成分であると考えられます。図 1 には特に差が顕著であったマラオキソン、ホスチアゼート、インダノファン、ボスカリド、チアクロプリドの 5ppb の SIM クロマトグラムを示しました。

5. まとめ

本アプリケーションノートでは最も広く使用されている S/SL による一斉分析のメソッド及び、注意点を紹介しました。このメソッドを用いることで、RTL を使用し、すぐに一斉分析を開始する事が可能です。また、MMI メソッドを使用することで、トリクロロホンを含む一斉分析及び、高感度化を達成する事が可能です。



表 1. 各成分のリテンションタイム(RT)、ターゲットイオン(T-ion)、クオリファイアイオン(Q-ion)

No.	RT (min)	化合物名	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)
1	8.180	ジクロロボス (DDVP)	109	79
2	9.588	ジクロベニル (DBN)	171	100
3	10.989	エトリジアゾール	211	183
4	11.100	トリクロロホン (DEP)	79	109
5	11.692	クロロネブ	191	193
6	12.000	モリネート	126	98
7	12.040	イソプロカルブ (MIPC)	121	136
8	12.864	フェノブカルブ(BPMC)	121	150
9	12.871	プロボキスル (PHC)	110	152
10	13.488	トリフルラリン	306	264
11	13.549	ベンフルラリン	292	264
12	13.781	カズサホス	159	158
13	13.854	ベンシクロン	125	180
14	14.287	ジメトエート	87	125
15	14.430	シマジン (CAT)	201	186
16	14.520	アトラジン	200	173
17	14.615	ダイアジノンオキソン	273	137
18	14.843	シアノホス (CYAP)	243	109
19	14.902	プロピザミド	145	173
20	14.922	ダイアジノン	179	137
21	15.046	ピロキロン	130	173
22	15.169	クロロタロニル (TPN)	266	264
23	15.214	ジスルホトン	97	89
24	15.247	アントラセン-d10	188	160
25	15.555	イブペンホス (IBP)	204	91
26	15.855	トルクロホスメチルオキソン	249	251
27	15.925	ベンフレセート	256	163
28	15.936	ジクロフェンチオン (ECP)	279	223
29	15.951	フェニトロチオンオキソン	244	261
30	15.973	テルブカルブ (MBPMC)	205	220
31	16.021	プロパニル (DCPA)	161	163
32	16.090	プロモブチド	119	232
33	16.113	クロルビリホスメチル	286	288
34	16.133	マラオキソン	127	195
35	16.133	メトリブジン	198	144
36	16.262	シメコナゾール	121	73
37	16.285	アラクロール	160	188
38	16.300	トルクロホスメチル	125	265
39	16.384	シメトリン	213	170
40	16.456	メタラキシル	206	132
41	16.469	アメトリン	227	212
42	16.519	シンメチリン	105	123
43	16.527	プロメトリン	241	184
44	16.543	ジチオビル	354	306
45	16.789	ピリミホスメチル	290	276
46	16.907	フェニトロチオン (MEP)	277	260
47	16.997	フロマシル	205	207
48	17.002	ジメチルピンホス E	295	297
49	17.091	マラソン (マラチオン)	173	127
50	17.103	エスプロカルブ	91	220
51	17.131	クロルビリホスオキソン	270	242
52	17.262	メトラクロール	162	238
53	17.279	キノクラミン (ACN)	172	207
54	17.300	クロルビリホス	197	199
55	17.356	チオベンカルブ	100	72
56	17.366	ジメチルピンホス Z	295	297
57	17.425	シアナジン	225	212
58	17.432	フェンチオン(MPP)	278	153
59	17.453	クロルタルジメチル (TCTP)	301	299
60	17.510	イソフェンホスオキソン	229	201
61	17.571	テトラコナゾール	336	338
62	17.890	フサライド	243	241
63	17.969	ホスチアゼート I, II	195	283
64	18.137	チアメトキサム	212	182
65	18.221	ペンディメタリン	252	191
66	18.262	シブロジニル	224	225
67	18.378	ジメタメトリン	212	240
68	18.418	イソフェンホスオキソン	121	213
69	18.509	メチルダイムロン	119	107
70	18.649	フェントエート (PAP)	274	125
71	18.795	プロシミドン	283	96
72	18.809	トリフルミゾール	278	206
73	18.810	キャプタン	79	149
74	18.818	ジメピベレート	119	91
75	18.829	ブタミホスオキソン	244	216
76	19.123	メチダチオン (DMTP)	145	85
77	19.144	プロバホス	220	304
78	19.279	テトラクロルピンホス (CVMP)	329	331
79	19.335	バクプロトラゾール	236	125
80	19.337	ブタクロール	176	160
81	19.582	ブタミホス	286	200
82	19.612	α-エンドスルファン	241	195
83	19.625	β-プロモアントラセン	256	258
84	19.769	ナプロバミド	72	100
85	19.787	フルトラニル	173	145
86	19.888	メトミノストロピン	191	196
87	19.959	ブレチラクロール	176	238
88	19.980	イソキサチオンオキソン	161	105
89	19.987	イソプロチオラン (IPT)	189	290
90	20.191	チフルザミド	194	449
91	20.224	ウニコナゾールP	234	236
92	20.263	MPPオキシソンスルホキシド	262	278
93	20.361	MPPオキシソンスルホン	294	109
94	20.405	ブプロフェジン	175	105
95	20.495	CNP-アミノ体	108	289
96	20.770	イソキサチオン	177	105
97	20.864	シブコナゾール	222	139
98	21.146	ピリミノバックメチル Z	302	256
99	21.271	MPPスルホキシド	278	125
100	21.404	β-エンドスルファン	195	241
101	21.410	MPPスルホン	125	310
102	21.919	メプロニル	119	269
103	22.303	クロルニトロフェン (CNP)	317	319
104	22.439	エディフェンホス (EDDP)	109	310
105	22.449	プロピコナゾール I	259	261
106	22.514	ピリミノバックメチル E	302	256
107	22.600	エンドスルフェート	272	274
108	22.642	プロピコナゾール II	259	261
109	22.838	EPNオキソン	141	169
110	22.996	テニルクロール	288	127
111	23.132	テブコナゾール	250	125
112	23.743	ピリブチカルブ	165	108
113	23.952	ピリダフェンチオン	199	340
114	23.996	イブロジオン	314	316
115	24.015	アセタミプリド	152	126
116	24.302	EPN	157	169
117	24.344	ビペロホス	122	140
118	24.414	クリセン-d12	240	236
119	24.430	クミルロン	267	149
120	24.655	オリサストロピン	116	205
121	24.795	インダノファン	174	159
122	24.801	アニロホス	226	125
123	24.871	ビフェノックス	341	310
124	25.024	フラメトピル	157	298
125	25.410	ホサロン	182	367
126	25.730	ピリプロキシフェン	136	226
127	25.802	シハロホップブチル	256	229
128	25.869	メフェナセット	192	120
129	26.920	ピラクロホス	360	194
130	28.363	エトベンザニド	179	149
131	28.382	カフェンストロール	100	188
132	29.310	ボスカリド	140	342
133	29.767	エトフェンブロックス	163	135
134	30.428	チアクロプリド	126	101
135	31.718	ジフェノコナゾール I, II	323	265
136	31.896	ピラゾキシフェン	105	91



表 2. S/SL 注入口メソッド及び、MMI 注入口メソッドによる、5ppb 標準溶液の繰り返し再現性 (n=6, %RSD)とIDL(ppb)の一覧

No.	化合物名	%RSD (n=6)		IDL (ppb)	
		S/SL注入口メソッド	MMI注入口メソッド	S/SL注入口メソッド	MMI注入口メソッド
1	ジクロロベンズ (DDVP)	4.2	1.7	0.71	0.28
2	ジクロロベンズ (DBN)	3.1	0.9	0.52	0.15
3	エトリジアゾール	4.5	3.4	0.76	0.58
4	トリクロロホン (DEP)	13.9	5.0	9.36	0.84
5	クロロネブ	1.0	1.0	0.16	0.16
6	モリネート	2.0	1.1	0.33	0.19
7	イソプロカルブ (MIPC)	2.2	1.4	0.37	0.23
8	フェノフルカルブ(BPMC)	2.5	1.3	0.42	0.21
9	プロボキスル (PHC)	3.2	1.3	0.54	0.23
10	トリフルラリン	4.7	1.6	0.79	0.27
11	ペンフルラリン	4.1	1.7	0.69	0.29
12	カズサホス	3.0	2.3	0.51	0.38
13	ペンシクロン	2.9	1.2	0.48	0.20
14	ジメトエート	5.4	2.3	0.92	0.40
15	シマジン (CAT)	2.3	1.6	0.38	0.27
16	アトラジン	3.9	1.0	0.65	0.16
17	ダイアジノンオキソン	3.3	0.6	0.55	0.10
18	シアノホス (CYAP)	4.1	0.9	0.69	0.15
19	プロピザミド	3.5	3.2	0.59	0.55
20	ダイアジノン	3.5	0.9	0.59	0.15
21	ピロキロン	2.8	1.1	0.47	0.19
22	クロロタロニル (TPN)	3.9	0.9	0.65	0.15
23	ジスルホトン	5.3	1.3	0.90	0.22
24	アントラセン-d10	2.3	1.3		
25	イプロベンホス (IBP)	5.1	1.5	0.86	0.25
26	トルクロホスメチルオキソン	3.0	0.9	0.51	0.15
27	ペンフレセート	3.2	1.0	0.55	0.17
28	ジクロフェンチオン (ECP)	3.5	2.4	0.59	0.41
29	フェニトロチオンオキソン	5.1	1.9	0.86	0.32
30	テルフルカルブ (MBPMC)	3.4	1.0	0.58	0.17
31	プロバニル (DCPA)	4.2	2.1	0.70	0.36
32	プロモブチド	1.5	1.4	0.25	0.24
33	クロルピリホスメチル	4.1	1.4	0.69	0.24
34	マラオキソン	11.0	0.6	1.86	0.10
35	メトリブジン	4.3	1.6	0.73	0.27
36	シメコナゾール	2.9	2.4	0.49	0.41
37	アラクロー	4.1	1.3	0.70	0.21
38	トルクロホスメチル	3.0	5.8	0.50	0.98
39	シメトリン	3.7	0.7	0.61	0.12
40	メタラキシル	6.0	1.2	1.00	0.20
41	アメトリン	3.5	1.2	0.59	0.20
42	シメチリン	1.8	0.7	0.30	0.12
43	プロメトリン	1.9	1.2	0.31	0.20
44	ジチオビル	3.0	1.8	0.50	0.30
45	ピリミホスメチル	4.7	2.2	0.78	0.37
46	フェニトロチオン (MEP)	4.2	1.0	0.71	0.18
47	プロマシル	2.3	2.8	0.39	0.47
48	ジメチルペンホス E	5.9	2.7	1.00	0.45
49	マラソン (マラチオン)	7.3	1.9	1.22	0.31
50	エスプロカルブ	2.0	1.1	0.33	0.19
51	クロルピリホスオキソン	9.9	2.7	1.67	0.45
52	メトラクロー	2.6	0.9	0.44	0.15
53	キノクラミン (ACN)	5.6	1.1	0.94	0.18
54	クロルピリホス	2.8	1.5	0.46	0.25
55	チオベンカルブ	2.4	1.2	0.40	0.19
56	ジメチルペンホス Z	6.3	1.7	1.06	0.29
57	シアナジン	5.8	2.3	0.97	0.38
58	フェンチオン(MPP)	4.6	1.5	0.77	0.26
59	クロルタルジメチル (TCTP)	2.7	1.2	0.46	0.19
60	イソフェンホスオキソン	8.0	1.6	1.35	0.26
61	テトラコナゾール	2.5	2.2	0.42	0.37
62	フサライド	2.0	1.5	0.34	0.25
63	ホスチアゼート I, II	5.2	4.4	3.49	0.74
64	チアトキサム	6.1	5.4	1.02	0.92
65	ペンディメタリン	9.3	12.4	1.56	2.09
66	シブロジニル	2.2	0.9	0.37	0.15
67	ジメタメトリン	3.3	0.8	0.55	0.13
68	イソフェンホスオキソン	4.9	4.1	0.83	0.68

No.	化合物名	%RSD (n=6)		IDL (ppb)	
		S/SL注入口メソッド	MMI注入口メソッド	S/SL注入口メソッド	MMI注入口メソッド
69	メチルダイムロン	9.8	3.7	1.65	0.62
70	フェントエート (PAP)	4.8	1.2	0.81	0.20
71	プロシミドン	2.4	1.8	0.40	0.31
72	トリフルミゾール	5.3	2.9	0.90	0.48
73	キャプタン	3.8	1.0	0.63	0.16
74	ジメビレレート	8.1	1.2	1.35	0.19
75	プタミホスオキソン	2.1	1.9	0.35	0.32
76	メチダチオン (DMTP)	5.7	1.1	0.95	0.18
77	プロバホス	1.8	0.9	0.31	0.16
78	テトラクロルペンホス (CVMP)	5.1	1.9	0.86	0.33
79	バクプロトラゾール	3.4	1.7	0.57	0.29
80	プタクロー	1.9	1.5	0.32	0.24
81	プタミホス	4.4	2.7	0.74	0.46
82	α-エンドスルファン	5.3	2.5	0.88	0.43
83	9-プロモアントラセン	3.3	1.1		
84	ナプロバミド	2.9	1.7	0.49	0.28
85	フルトラニル	2.8	0.9	0.48	0.14
86	メトミノストロピン	5.4	1.6	0.91	0.26
87	ブレチラクロー	4.6	1.8	0.78	0.30
88	イソキサチオンオキソン	16.2	3.0	2.72	0.50
89	イソプロチオラン (IPT)	3.7	2.0	0.63	0.33
90	チフルザミド	2.9	0.8	0.49	0.13
91	ウニコナゾールP	4.3	1.1	0.73	0.19
92	MPPオキシンスルホキシド	7.1	6.6	4.80	1.11
93	MPPオキシンスルホン	6.2	4.3	1.05	0.72
94	プロフェジン	6.6	3.2	1.11	0.53
95	CNP-アミノ体	4.6	1.8	0.78	0.30
96	イソキサチオン	7.5	2.7	1.26	0.45
97	シブコナゾール	2.4	2.4	0.40	0.41
98	ピリミノバックメチル Z	1.9	1.9	0.33	0.31
99	MPPスルホキシド	7.0	2.8	1.18	0.46
100	β-エンドスルファン	7.0	5.4	1.18	0.91
101	MPPスルホン	4.6	1.5	0.78	0.25
102	メブニコ	3.6	1.3	0.61	0.22
103	クロルニトロフェン (CNP)	4.3	2.9	0.73	0.49
104	エディフェンホス (EDDP)	3.8	1.5	0.65	0.25
105	プロビコナゾール I	4.1	2.5	0.68	0.41
106	ピリミノバックメチル E	3.0	1.2	0.51	0.20
107	エンドスルフェート	3.2	1.8	0.54	0.31
108	プロビコナゾール II	2.6	1.4	0.44	0.23
109	EPNオキソン	3.9	1.8	0.65	0.30
110	テニルクロー	3.1	2.2	0.52	0.37
111	テブコナゾール	4.5	2.2	0.75	0.37
112	ピリプチカルブ	4.1	0.8	0.69	0.13
113	ピリダフェンチオン	4.7	1.5	0.78	0.26
114	イプロジオン	4.3	4.8	0.73	0.81
115	アセタミプリド	4.8	7.8	3.24	1.32
116	EPN	4.4	0.6	0.75	0.10
117	ビペロホス	8.8	1.5	1.48	0.25
118	クリセン-d12	2.9	0.5		
119	クミルロン	6.5	15.4	4.36	2.58
120	オリサストロピン	3.9	2.6	0.66	0.43
121	インダノファン	15.6	1.8	2.63	0.30
122	アニコホス	4.7	2.2	0.80	0.36
123	ビフェノックス	9.1	9.2	1.53	1.54
124	フラメトビル	2.4	0.6	0.40	0.10
125	ホサロン	3.6	1.3	0.60	0.21
126	ピリプロキシフェン	2.7	1.3	0.45	0.22
127	シハロホップチル	2.1	3.0	0.35	0.50
128	メフェナセット	12.4	13.8	2.09	2.33
129	ピラクロホス	5.1	4.7	0.85	0.79
130	エトベンザニド	4.1	1.8	0.69	0.31
131	カフェンストロー	2.8	0.8	0.47	0.13
132	ボスカリド	4.2	0.9	0.70	0.15
133	エトフェンブロックス	2.4	2.2	0.40	0.36
134	チアクロプリド	10.8	5.3	7.29	0.89
135	ジフェノコナゾール I, II	3.1	1.8	0.51	0.31
136	ピラゾキシフェン	10.2	10.5	6.84	1.77

※S/SL 注入口メソッドにおける赤字で表記した成分は 5ppb の検出が難しく、20ppb で繰り返し再現性を算出。
 ※内部標準物質の濃度は 200ppb。

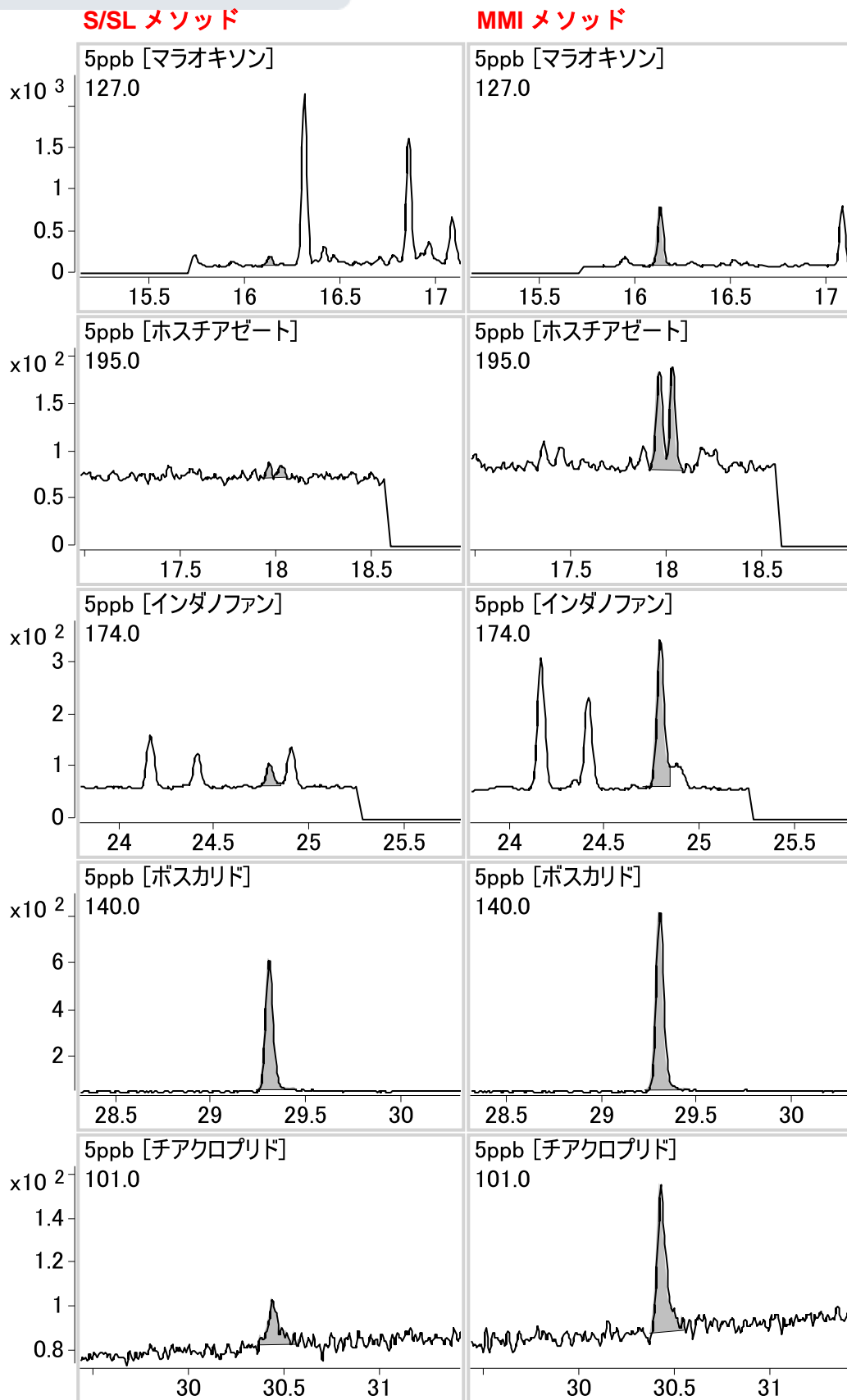


図 1. S/SL メソッド及び、MMI による、5ppb 標準溶液の SIM クロマトグラムの比較

【GC-MS-201307AZ-003】

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。