

5. 大気圧化学イオン化ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた農薬類の一斉分析法の検討

船附 壮一 籾内 宣博
今中 壮一 吉村 誠司

1. はじめに

農薬類は水質管理目標設定項目の1つであり、水質管理目標設定項目の検査方法においてガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC-MS)による方法が示されている。GC-MSを用いた分析では、測定感度や精度の面でキャリアガスとしてヘリウムガスが最も優れているものの、その供給体制については社会情勢の影響を受けやすい状態となっており、ヘリウムを用いない分析法の開発が求められている。大気圧化学イオン化ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC-APCI-MS/MS)は、窒素ガスをイオンキャリアとした大気圧下でのイオン化を行う装置であり、ヘリウムガスを必要としない分析技術として注目されている。本市でも、ヘリウムガスに依存しない水質管理体制の確立を目的にGC-APCI-MS/MSを導入している。今回、GC-APCI-MS/MSを農薬類の一斉分析に適用するため種々の検討を行い、本市の従来法と同等の測定精度を満たすことができたので報告する。

2. 実験手法等

2. 1 対象物質

本検討では、森口らの報告¹⁾にある29物質を対象物質とした。

2. 2 装置

ガスクロマトグラフ部は8890ガスクロマトグラフシステム(アジレントテクノロジー製)、質量分析計部はタンデム四重極質量分析計Xevo TQ-S micro(イオン源はAPGC)(Waters製)を用いた。分析条件を表-1に示す。

2. 3 MS/MS条件の検討方法

GC-APCI-MS/MS分析では、APCI放電環境によって生成しやすいイオンが異なる。具体的には、乾燥条

件では電荷の移動によりラジカルイオン($M^{+\cdot}$)が生成しやすく、低極性物質の測定に有利とされている。一方で、湿潤条件ではプロトン移動によりプロトン付加体($[M+H]^+$)が生成しやすく、極性物質の測定に有利とされている。そこで、Quanpediaデータベース(Waters社)を参考にしたところ、対象物質のうち24物質が乾燥条件に適していたことから、APCI放電環境は乾燥条件を採用した。

乾燥条件でのMS/MS条件がデータベースに掲載されていない5物質については、単一の標準品をヘキササン-アセトン混合(1:9)溶媒で調製したものを用いてTICスキャン及びプロダクトイオンスキャン分析を行い、MS/MS条件を最適化した。

2. 4 GC-APCI-MS/MS分析の精度検証

上記対象農薬29物質について、森口らの報告¹⁾に従って固相抽出法により500倍に濃縮した試料を測定することを想定し、ヘキササン-アセトン混合(1:9)溶媒を用いて0.005 mg/Lに調製した試料(実試料換算で0.00001 mg/L)を5回測定することで、真度及び併行精度を確認した。また、検量線は0.005~0.25 mg/Lで作成した。

3. 結果

3. 1 分析条件の検討

乾燥条件でのMS/MS条件が掲載されていないEPN、キャプタン、クロロニトロフェン、ジメトエート、フサライドの5物質について、TICスキャンを行った結果、各物質のラジカルイオン($M^{+\cdot}$)と考えられる質量電荷比のマススペクトルが得られた。これらを各物質のプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスキャンにより得られたマススペクトルの最も強度が高いピークとなる質量電

表-1 GC-APCI-MS/MS条件

装置	項目	設定
GC	キャリアガス	窒素
	キャリアガス流量	0.4 mL/min
	注入量	1 μ L
	カラム	Restek Rxi-5Sil MS (20m, 0.15mm, 0.15 μ m)
	注入口条件、温度	plused splitless, 270 $^{\circ}$ C (36.2psi, 1.0 min)
	カラムオープン条件	70 $^{\circ}$ C (1 min) -20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C (0 min) -8 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (6 min)
	メイクアップガス	窒素
	メイクアップガス流量	350 mL/min
	トランスファー温度	280 $^{\circ}$ C
	測定時間	25 min
MS	イオンモード	APGC positive
	コロナ電流値	2.0 uA
	コーンガス流量	20 L/hr
	イオン源ヒーター	120 $^{\circ}$ C
	Auxillaryガス流量	150 L/hr

荷比をプロダクトイオンとして設定した。MS/MS 条件の最適化により決定した分析条件を表-2 に示す。

3. 2 精度検証結果

2. 4 に従って測定した結果、対象とした 29 物質全ての検量線において、相関係数 0.99 以上の良好な直線性を確認することができた。さらに、真度と併行精度を求めた結果、真度 89.5～113.0%、併行精度 0.4～5.9%であった。各物質の真度及び併行精度を表-2 に示す。

表-2 対象物質の検討結果

No	分析対象物質	分析条件				検証結果		
		MS/MS 条件	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー (V)	保持時間 (min)	内標	真度 (%)	併行精度 (RSD %)
4	EPN*	323.0 > 141.0	10	16	16.57	3	102.3	1.4
11	アラクロール	269.1 > 160.0	10	20	10.92	2	100.2	1.4
12	イソキサチオン	313.1 > 130.0	20	20	14.17	3	108.4	0.4
13	イソフェンホス	245.0 > 121.0	30	24	12.53	2	89.5	5.9
14	イソプロカルブ	136.0 > 121.0	30	10	7.76	1	107.8	2.1
21	エトフェンプロックス	376.2 > 135.0	10	30	20.25	4	94.6	2.0
22	エンドスルファン α	339.0 > 125.0	10	35	13.39	3	107.3	4.1
	エンドスルファン β	339.0 > 125.0	10	35	14.62	3	104.0	1.7
	エンドスルファン スルフェート	420.0 > 385.0	30	10	15.43	3	102.9	4.0
32	キャプタン*	298.9 > 79.0	10	30	12.77	2	120.9	2.8
37	クロロニトロフェン*	316.9 > 287.0	20	16	15.23	3	103.0	1.8
39	クロロタロニル	263.9 > 168.0	50	28	10.04	2	104.6	2.3
41	シアノホス	243.0 > 79.0	20	30	9.78	2	102.6	0.9
43	ジクロベニル	171.0 > 100.0	20	28	6.43	1	97.8	1.8
48	ジチオビル	402.1 > 354.0	30	16	11.13	2	94.0	3.8
49	シハロホップチル	357.1 > 229.0	20	20	17.54	3	105.6	1.0
52	ジメトエート*	229.0 > 86.0	20	20	9.35	2	113.0	3.0
67	トリフルリン	335.1 > 260.0	30	8	8.73	1	108.9	1.7
78	フェニトロチオン	277.0 > 109.0	30	13	11.37	2	105.7	1.0
84	フサライド*	269.9 > 241.0	20	10	12.1	2	103.6	1.3
85	ブタクロール	311.2 > 160.0	20	20	13.19	3	96.8	2.6
89	プレチラクロール	311.0 > 202.0	20	20	13.63	3	98.1	2.5
90	プロシミドン	283.0 > 96.1	30	14	12.78	3	94.2	1.1
91	プロチオホス	309.0 > 239.0	30	16	13.61	3	101.6	2.9
101	ペンディメタリン	281.0 > 162.0	20	20	12.37	2	105.7	1.7
103	ペンフルリン	335.1 > 246.0	10	8	8.77	1	107.6	2.5
104	ペンフレセート	256.0 > 135.0	30	22	10.62	2	97.9	1.7
106	マラチオン	331.0 > 99.0	10	24	11.51	2	93.6	5.3
115	モリネート	188.1 > 55.0	5	24	7.87	1	92.2	4.5
内標1	アセナフデン_d10	164.0 > 134.0	30	35	7.49	-	-	-
内標2	フェナンスレン_d10	188.0 > 160.0	30	30	10.02	-	-	-
内標3	グリセン_d12	240.3 > 236.3	20	40	16.66	-	-	-
内標4	ペルレン_d12	264.0 > 236.0	30	45	20.64	-	-	-

* : 本市独自にMS/MS条件を最適化した物質

4. まとめ

本市が従来から GC-MS 法の対象としている 29 物質については GC-APCI-MS/MS 法を適用した場合においても、本市の従来法と同等の感度で測定が可能な見通しを得ることができた。

今後、本市の検査体制への適用に向けて、固相抽出試料を用いた添加回収試験等により試験の妥当性評価を行い、ヘリウムガスに依存しない検査体制の構築として GC-APCI-MS/MS 法の適用可能性の検討を進めていく。

5. 参考文献

- 1) 森口泰男、平林達也：ヘキサン-アセトン混合溶媒を用いた固相抽出-GC/MS 法による農薬類の一斉分析、水道協会雑誌、90(2)、1-12 (2021)。

本報告は、日本水道協会水道研究発表会にて発表したものである。

(船附壮一、鯨内宣博、今中壮一、吉村誠司：大気圧化学イオン化ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた農薬類の一斉分析法の検討、令和6年度水道研究発表会講演集、日本水道協会、702-703 (2024).)