

負化学イオン化(NCI)-GC/MS を用いた農薬分析

Pesticides Analysis using NCI-GC/MS

ベンチトップGC/MSのイオン化法としては、電子衝撃イオン化(EI)法や正化学イオン化(PCI)法が広く用いられています。EI法やPCI法はガスクロマトグラフィーで分析可能な有機化合物を、ほぼ全てイオン化できる汎用的なイオン化法です。一方、ここでご紹介する負化学イオン化(NCI)法は電子親和性をもった化合物を選択的にイオン化する方法です。NCI法はEI法に比べ選択性が高く、しかも感度の高いイオン化法です。電子親和性の高い化合物の分析に通常用いられるGC-ECDと比較すると、感度はほぼ同等ですが、選択性については質量分離を行うためにECDより優れています。また、NCI用イオン源はユーザでも容易にメンテナンスすることができます。

環境分析ではEI法が主に用いられています。EI法で

感度が不足する場合、サンプルを濃縮してEI-GC/MSで分析を行います。この方法では濃縮操作に手間がかかり、夾雑物もいっしょに濃縮されてしまい、目的成分の検出に影響を与えるおそれがあります。環境汚染物質である農薬や内分泌攪乱物質はできるだけ低い濃度まで測定することが望ましく、濃縮倍率を高くする必要があります。これらの物質の内、電子親和性の高い塩素系化合物や有機リン系化合物については、NCI-GC/MSで分析することができます。NCI-GC/MSを使用すると、EI-GC/MSに比べて感度が向上し濃縮の倍率を下げることができ、また、目的成分を選択的にイオン化するため夾雑物の影響をおさえることができます。これらのことによって、低濃度のサンプルを正確に分析することができます。

相対感度

Relative Intensity

Table 1 に示す農薬を、EI法で測定した結果を Fig.1 に、また、NCI法で測定した結果を Fig.2 に示します。得られたトータルイオンクロマトグラムから、各農薬の相対感度差をNCI法とEI法とで比較したところ、EI法では

成分ごとの相対感度差は約5倍以内でしたが、NCI法では塩素系農薬と有機系リン系農薬の相対感度が他の農薬に比べ10～100倍高いことが認められました。

Table 1 分析対象農薬
Target Pesticides

ピーク番号	農薬品	ピーク番号	農薬品
1	DDVP	16	チオベンカルブ
2	エトリジアゾール	17	クロルピリホス
3	クロロネブ	18	ベンディメタリン
4	メコプロップメチルエステル	19	キャプタン
5	フェノプロカルブ	20	イソフェンホス
6	ベンシクロン	21	ナプロバミド
7	ベンフルラリン	22	ブタミホス
8	シマジン	23	フルトラニル
9	プロピザミド	24	イソプロチオラン
10	ダイアジノン	25	イソキサチオン
11	クロロタロニル	26	メプロニル
12	イプロベンホス	27	CNP
13	テルブカルブ	28	イプロジオン
14	トルクロホスメチル	29	ピリダフェンチオン
15	フェントロチオン	30	EPN

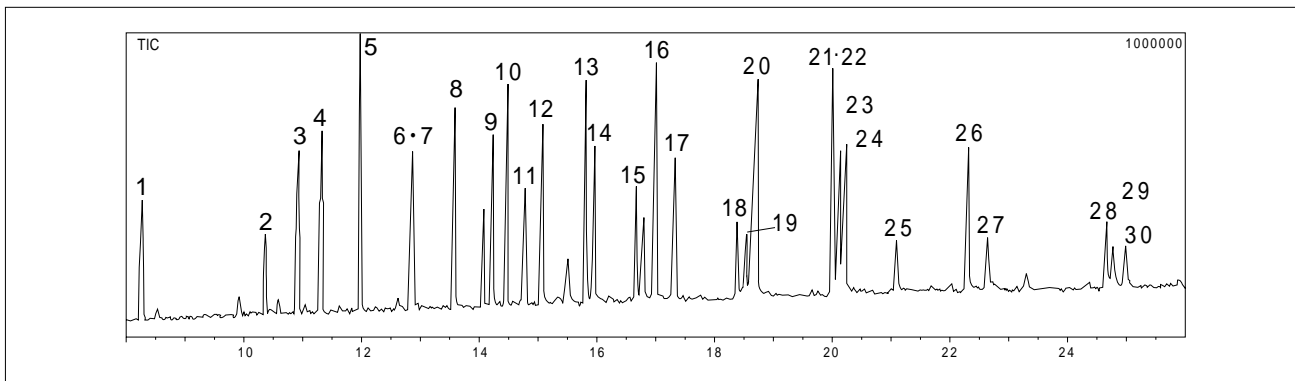


Fig.1 トータルイオンクロマトグラム (EI)
Total Ion Chromatogram (EI)

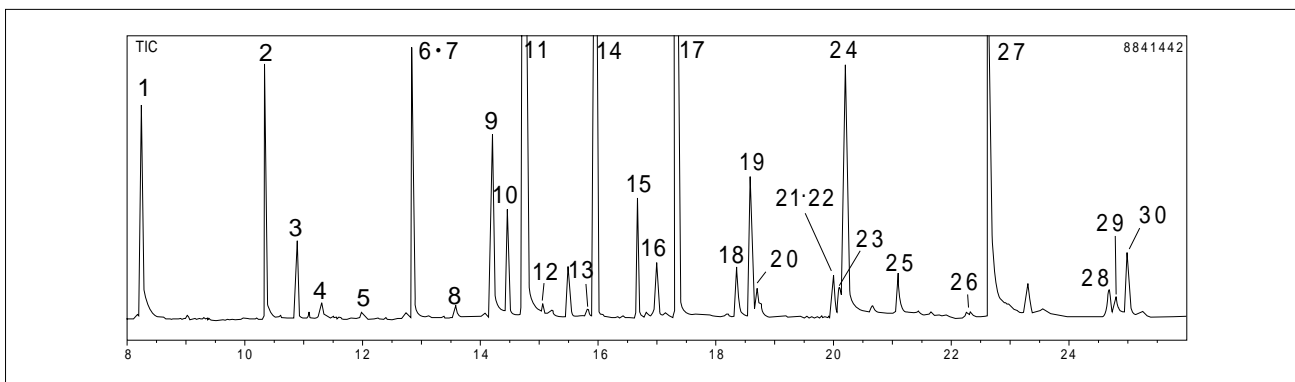


Fig.2 トータルイオンクロマトグラム (NCI)
Total Ion Chromatogram (NCI)

マススペクトル

Mass Spectra

NCI に高い感度をもつクロロタロニル、イソプロチオラン、CNP と EPN (Fig.3) の EI 法と NCI 法によるマススペクトルを Fig.4 に示します。NCI 法のマススペクトル

は EI 法に比べ比較的単純であり、生成する負イオン種が少ないことが分かります。

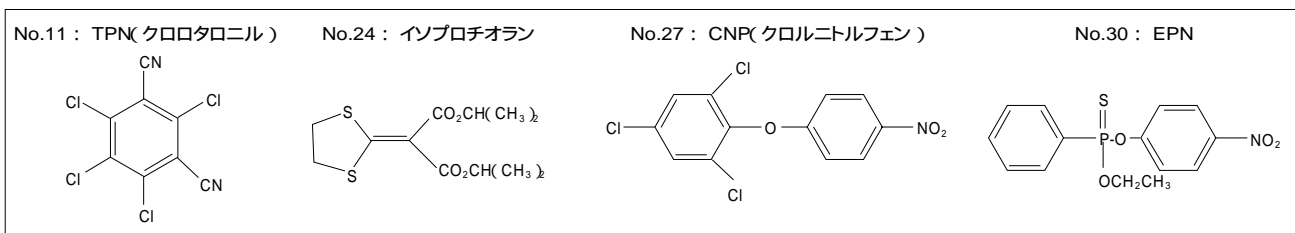


Fig.3 農薬の構造
Chemical Structures of Pesticides

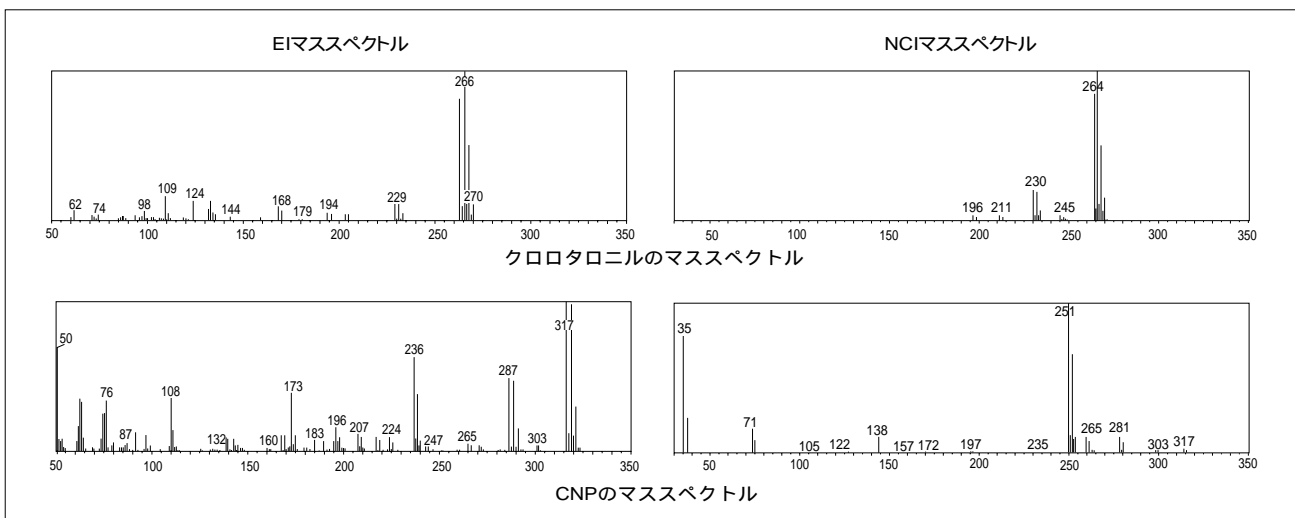


Fig.4 マススペクトル比較(1)
Mass Spectra (EI and NCI)

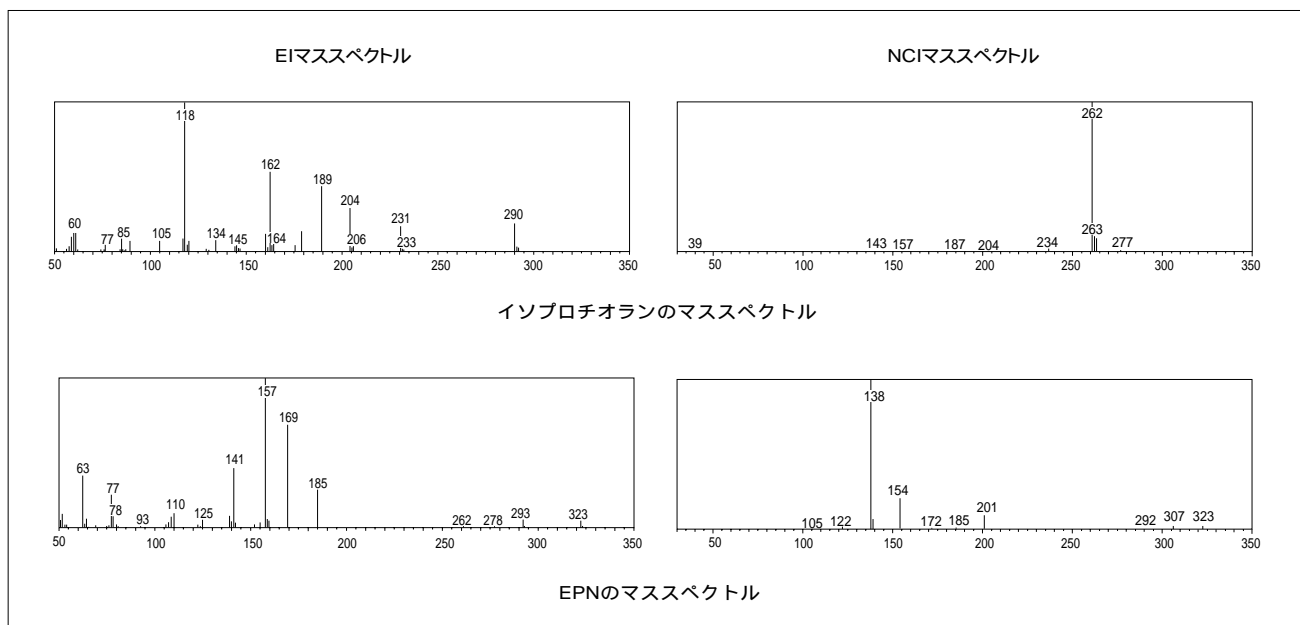


Fig.5 マススペクトル比較(2)
Mass Spectra (EI and NCI)

定量性

Quantitative Analysis

次に、NCI法の定量性について検討しました。クロロタロニル、イソプロチオラン、CNPとEPNをそれぞれ1pg注入して、NCI法を使って選択イオンクロマトグラム(SIM)で測定しました。(Fig.5)これらの成分に関しては、EI法に比べS/Nで約10倍感度が向上しました。

Fig.6に、これらの成分の直線性を検討した結果を示します。100fgから100pgの範囲において寄与率で約0.997と良好な直線性を示しました。また、表2に示すように繰返し分析精度についても良好な結果が得られました。

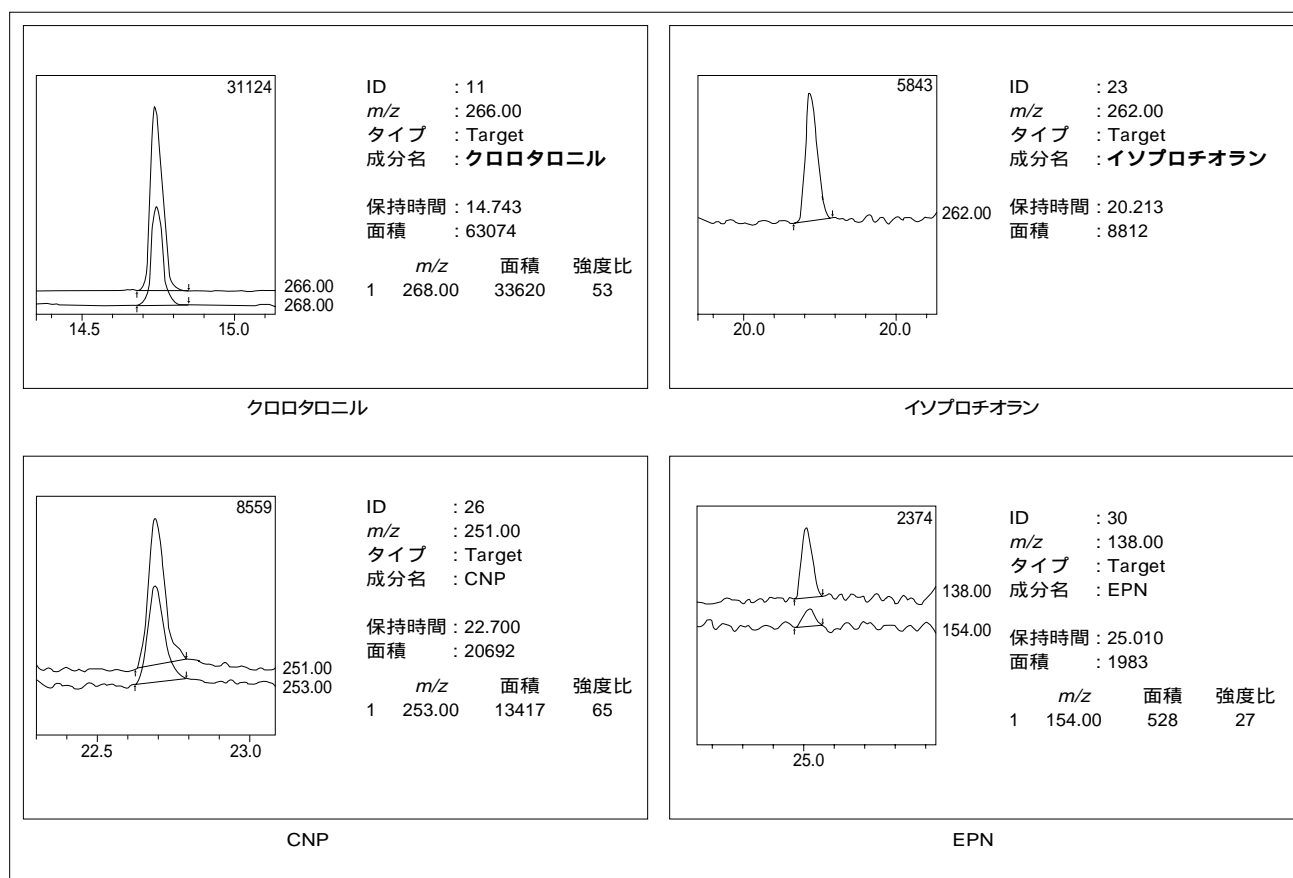


Fig.5 SIMクロマトグラム (NCI 1pg)
SIM Chromatograms (NCI, 1pg)

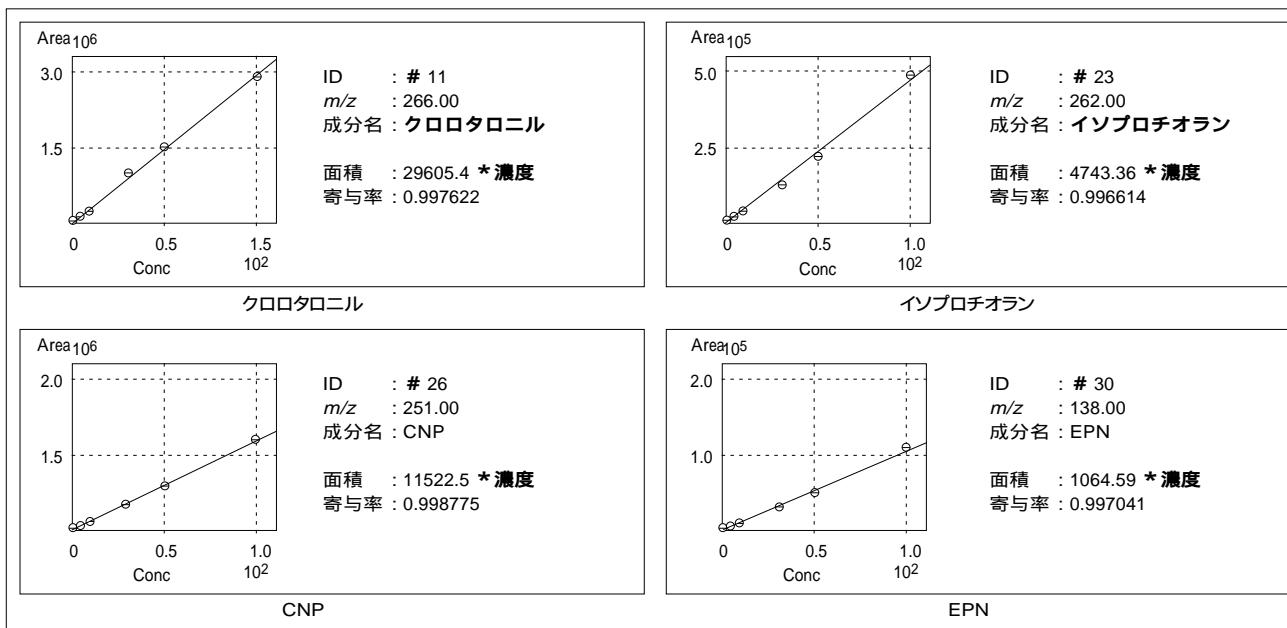


Fig.6 直線性 (NCI)
Calibration Curves (NCI)

Table 2 NCI法における各成分の繰り返し分析精度 (n=5)
Repeatability

成分	NCI(30pg)	成分	NCI(30pg)	成分	NCI(30pg)
DDVP	3.2	クロロタロニル	8.7	ナプロバミド	6.1
エトリジアゾール	4.1	イブプロホス	9.9	ブタミホス	4.4
クロロネブ	1.3	テルブカルブ	9.6	フルトラニル	5.1
メコブロップメチルエステル	3.0	トルクロホスメチル	3.4	イソプロチオラン	4.2
フェノブカルブ	3.4	フェニトロチオン	4.7	イソキサチオン	4.4
ベンシクロン	6.5	チオベンカルブ	3.3	メプロニル	
ベンフルラリン	5.7	クオルピリホス	3.3	CNP	3.4
シマジン	6.8	ペンディメタリン	3.6	ピリダフェンチオン	6.6
プロピザミド	6.9	キャプタン	4.0	イブロジオン	5.5
ダイアジノン	5.0	イソフェンホス	3.4	EPN	2.6

RSD (%)

分析方法

Analytical Conditions

装置: GCMS-QP5050A

カラム: DB-5 30m x 0.25mm I.D. df=0.25 μm

Table 3 分析条件
Analytical Condition

GC	
酸化室温度	: 250
カラム温度	: 50 (2min) - 15 /min - 170 - 5 /min - 250 (3min)
キャリアガス	: He, 100kPa
高圧注入	: 250kPa(2min)
注入方法	: スプリットレス法
サンプリング時間	: 2min
MS	
インターフェース温度	: 270
試薬ガス(NCI)	: メタン, 3.5kgf/cm ²

まとめ

Conclusion

以上の結果から,

(1)有機リン系農薬や塩素系農薬の分析において NCI 法は EI 法に比較して, 10 から 100 倍の感度の向上が認められました。

(2)NCI 法のマススペクトルは EI 法に比べ単純でした。

(3)NCI 法の定量性は, 直線性および繰り返し分析精度において良好な結果が得られ, 微量定量に有効であることが明らかになりました。

初版発行: 1998年12月

 **島津製作所** 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており, 予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく, いろいろな情報サービスが受けられます。