

Application
Data Sheet

No.78

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GC-MS/MSによるスキャン/MRM同時測定を用いた
河川中のPCBsと塩素系農薬の分析 (1)

Analysis of PCBs and Organochlorinated Pesticides in River Water
Using Scan/MRM Simultaneous Measurement in GC-MS/MS (1)

PCBsや一部の塩素系農薬は環境中で分解されにくく、生物体内に蓄積しやすいことから、ストックホルム条約においてPOPs (Persistent Organic Pollutants) に指定されています。河川水や底質中のこれらの環境汚染物質のモニタリングは極微量を検出する感度と試料中のきょう雑物との分離が重要になります。また、近年世界レベルでの化学物質の流出事故が増加しており、原因追及と迅速な対応のために予期しない汚染物質の特定の需要が高まっています。GCMS-TQ8030は高速スキャンと高速MRMのデータ採取技術によりスキャン/MRM同時測定を実現したGC-MS/MSです。

本アプリケーションデータシートでは、スキャン/MRM同時測定を用いたPCBsと塩素系農薬のMRMにおける感度と繰返し分析精度を紹介します。また、アプリケーションデータシートNo.79では、河川水試料をスキャン/MRM同時測定で測定し、MRMデータにてPCBsと塩素系農薬の定量を行った例を、アプリケーションデータシートNo.80では、スキャン/MRM同時測定のスキャンデータを一斉分析データベースに適用してMRM測定対象以外の環境汚染物質のスクリーニングを行った例を紹介します。

分析条件

PCB混合標準溶液はSolution/Mixture of Chlorinated Biphenyl Congeners (BP-MSとBP-MS2, Wellington Laboratories)、塩素系農薬はPesticide Mix 1037 (Dr. Ehrenstorfer GmbH)、内部標準はCustom Internal Standard (PN:560294、島津GLC)を用いました。Table 1に分析条件を示します。スキャン/MRM同時測定を用いて測定し、70種類のPCBs、22種類の塩素系農薬と5種類の内部標準をMRMの測定対象化合物としました。

Table 1 分析条件

GC-MS	:GCMS-TQ8030								
カラム	:DB-5MS (長さ30m, 0.25mm I.D., df=0.25 μm)								
ガラスインサート	:スプリットレスインサートウールなし (PN:221-48876-05)								
[GC]			[MS]						
気化室温度	:250°C		インターフェース温度	:300°C					
カラムオープン温度	:40°C(2分)→(8°C/分)→310°C(5分)		イオン源温度	:200°C					
注入モード	:スプリットレス		測定モード	:スキャン/MRM					
キャリアガス制御	:線速度 (40.0 cm/秒)		スキャンイベント時間	:0.15秒					
注入量	:1 μL		スキャン質量範囲	:m/z 45 – 600					
			スキャンスピード	:5,000 u/秒					
MRMモニタリングm/z									
内部標準			塩素系農薬						
Compound Name	Quantitative Transition Precursor > Product	CE (V)	Qualitative Transition Precursor > Product	CE (V)	Compound Name	Quantitative Transition Precursor > Product	CE (V)	Qualitative Transition Precursor > Product	CE (V)
Acenaphthene-D10	164.1>162.1	31	164.1>164.1	25	BHC (alpha, beta, gamma, delta)	218.9>182.9	8	218.9>145.0	20
Phenanthrene-D10	188.1>186.1	28	188.1>160.1	31	Hexachlorobenzene	283.9>248.8	24	283.9>213.9	28
Fluoranthene-D10	212.2>210.2	37	212.2>208.2	46	Heptachlor	271.8>236.8	20	271.8>117.0	32
Chrysene-D12	240.2>238.2	26	240.2>236.2	41	Aldrin	262.9>192.9	28	262.9>202.9	26
Perylene-D12	264.2>260.2	47	264.2>262.2	44	Heptachlor-exo-epoxide	352.9>262.9	14	352.9>281.9	12
					Oxychlorodane	386.9>286.9	26	386.9>322.9	18
					Heptachlor-endo-epoxide	352.9>288.9	6	352.9>252.9	26
					Chlordane (cis, trans)	372.9>336.9	10	372.9>265.9	22
					DDE (o,p'-, p,p'-)	246.0>176.0	30	246.0>211.0	22
					Nonachlor (cis, trans)	408.9>373.9	16	408.9>145.0	24
					Dieldrin	276.9>240.9	8	276.9>170.0	38
					DDD (o,p'-, p,p'-)	235.0>165.0	24	235.0>199.0	14
					Endrin	262.9>190.9	30	262.9>227.9	22
					DDT(o,p'-, p,p'-)	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16
PCBs									
Compound Name	Quantitative Transition Precursor > Product	CE (V)	Qualitative Transition Precursor > Product	CE (V)					
Chlorobiphenyl	188.0>152.0	24	190.0>152.0	24					
Dichlorobiphenyl	222.0>152.0	24	224.0>152.0	24					
Trichlorobiphenyl	256.0>186.0	24	258.0>186.0	24					
Tetrachlorobiphenyl	289.9>219.9	24	291.9>221.9	24					
Pentachlorobiphenyl	323.9>253.9	24	325.9>255.9	24					
Hexachlorobiphenyl	357.9>287.9	27	359.9>289.9	27					
Heptachlorobiphenyl	391.9>321.9	30	393.9>323.9	30					
Octachlorobiphenyl	427.8>355.8	30	429.8>357.8	30					
Nonachlorobiphenyl	461.8>391.8	30	463.8>393.8	30					
Decachlorobiphenyl	495.7>425.7	30	497.7>427.7	30					

分析結果

1 ng/mLの70種PCBs混合標準試料を測定したMRMマスクロマトグラムをFig. 1に、1 ng/mLの標準試料を測定した代表的な塩素系農薬のMRMマスクロマトグラムをFig. 2にそれぞれ示します。1 ng/mLの濃度でPCBsと塩素系農薬が十分な感度で検出できました。Table 2に5 ng/mLの濃度(一部の塩素系農薬は10 ng/mL)での繰返し分析精度(n=8)を示します。

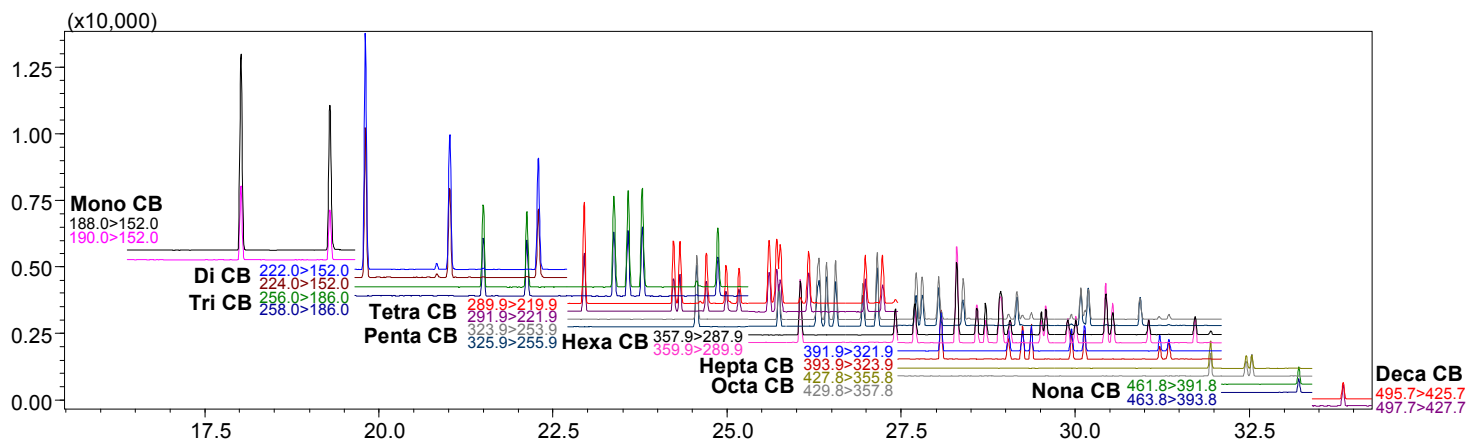


Fig. 1 70種PCBs標準試料を測定したMRMマスクロマトグラム (1 ng/mL)

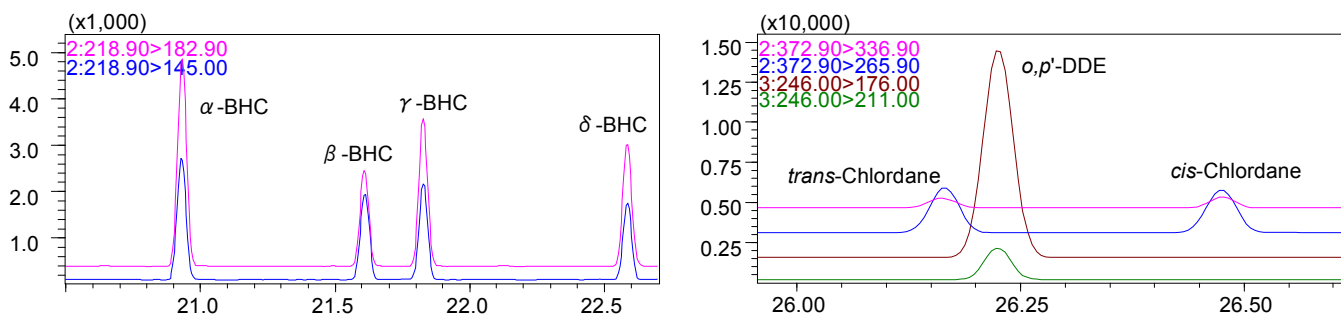


Fig. 2 代表的な塩素系農薬のMRMマスクロマトグラム (1 ng/mL)

Table 2 PCBsと塩素系農薬の繰返し分析精度 (5 ng/mL, n=8)

Compound Name	%RSD	Compound Name	%RSD	Compound Name	%RSD	Compound Name	%RSD
PCB #1 (Mono CB)	3.28	PCB #60 (Tetra CB)	4.51	PCB #183 (Hepta CB)	9.70	alpha-BHC	3.82
PCB #3 (Mono CB)	2.56	PCB #101 + PCB #90 (Penta CB)	5.48	PCB #128 (Hexa CB)	13.06	Hexachlorobenzene	7.73
PCB #4 & #10 (Di CB)	2.78	PCB #99 (Penta CB)	8.12	PCB #167 (Hexa CB)	8.34	beta-BHC	9.20
PCB #8 (Di CB)	4.94	PCB #119 (Penta CB)	4.10	PCB #177 (Hepta CB)	9.98	gamma-BHC	5.68
PCB #19 (Tri CB)	2.56	PCB #87 (Penta CB)	6.82	PCB #202 (Octa CB)	8.07	delta-BHC	11.21
PCB #18 (Tri CB)	1.72	PCB #81 (Tetra CB)	5.61	PCB #171 (Hepta CB)	9.44	Heptachlor	8.10
PCB #15 (Di CB)	3.31	PCB #110 (Penta CB)	3.26	PCB #156 (Hexa CB)	5.40	Aldrin	11.79
PCB #54 (Tetra CB)	3.89	PCB #77 (Tetra CB)	5.65	PCB #201 (Octa CB)	9.84	Heptachlor epoxide *	7.70
PCB #28 (Tri CB)	4.10	PCB #151 (Hexa CB)	6.19	PCB #157 (Hexa CB)	6.97	trans-Chlordane	7.87
PCB #33 (Tri CB)	5.57	PCB #149 (Hexa CB)	8.17	PCB #180 (Hepta CB)	2.39	o,p'-DDE	4.10
PCB #22 (Tri CB)	2.97	PCB #123 (Penta CB)	7.15	PCB #191 (Hepta CB)	5.23	cis-Chlordane	7.78
PCB #52 (Tetra CB)	4.82	PCB #118 (Penta CB)	7.62	PCB #169 (Hexa CB)	7.90	trans-Nonachlor *	12.77
PCB #49 (Tetra CB)	3.45	PCB #114 (Penta CB)	6.11	PCB #170 (Hepta CB)	5.14	p,p'-DDE	4.92
PCB #104 (Penta CB)	3.60	PCB #188 (Hepta CB)	5.58	PCB #199 (Octa CB)	10.65	Dieldrin *	13.96
PCB #44 (Tetra CB)	5.65	PCB #153 & PCB #168 (Hexa CB)	6.61	PCB #203 (Octa CB)	5.49	o,p'-DDD	5.40
PCB #37 (Tri CB)	3.28	PCB #105 (Penta CB)	11.19	PCB #189 (Hepta CB)	10.58	Endrin *	15.85
PCB #41 (Tetra CB)	5.65	PCB #141 (Hexa CB)	9.20	PCB #208 (Nona CB)	6.75	cis-Nonachlor *	16.23
PCB #40 (Tetra CB)	4.44	PCB #137 (Hexa CB)	7.29	PCB #194 (Octa CB)	3.40	p,p'-DDD	6.80
PCB #74 (Tetra CB)	4.16	PCB #138 & PCB #129 (Hexa CB)	7.55	PCB #205 (Octa CB)	4.37	o,p'-DDT	7.59
PCB #70 (Tetra CB)	5.35	PCB #158 (Hepta CB)	8.63	PCB #206 (Nona CB)	7.81	p,p'-DDT	8.26
PCB #95 (Penta CB)	6.28	PCB #178 (Hexa CB)	12.04	PCB #209 (Deca CB)	4.97		
PCB #66 (Tetra CB)	3.19	PCB #126 (Penta CB)	7.60				
PCB #155 (Hexa CB)	3.33	PCB #187 (Hepta CB)	4.25				

*で示した化合物は10 ng/mLでの繰返し分析精度を算出しています。