報 文

液体クロマトグラフィー/大気圧イオン化質量分析法
による *N*-メチルカルバメート系農薬の一斉分析滝埜 昌彦^{®*}, 山上 仰*, 代島 茂樹*Simultaneous determination of *N*-methylcarbamate pesticides
by LC/atmospheric pressure-ionization MS

Masahiko TAKINO, Takashi YAMAGAMI and Shigeki DAISHIMA*

*Yokogawa Analytical Systems Inc., 2-11-13, Nakacho, Musashino-shi, Tokyo 180

(Received 27 January 1997, Accepted 7 March 1997)

An analytical method for the determination of *N*-methylcarbamate pesticides with liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) has been developed. Under reversed-phase liquid-chromatographic conditions seven *N*-methylcarbamate pesticides have been analyzed using atmospheric-pressure chemical ionization (APCI) and electrospray ionization (ESI) methods. The effects of additives to the liquid chromatographic mobile phase, the capillary exit voltage with ESI methods and the temperature of the vaporizer with APCI methods on the sensitivity for the detection of *N*-methylcarbamates were examined. The sensitivities of the ESI methods were higher than those of APCI methods. Large volumes of river-water samples were directly injected into the precolumn, and then *N*-methylcarbamates were separated by an analytical column with a column-switching technique. The detection limits of these pesticides ranged from 20 ppt to 100 ppt. The overall recoveries of pesticides were from 92 to 101% {RSD($n=5$) were from 1.7 to 3.3%} for river water.

Keywords: LC/ESI-MS; LC/APCI-MS; column switching; *N*-methylcarbamates; large volume injection; dynamic ramping.

1 緒 言

最近、環境分析の分野において極性のある農薬や、それらから生じるより極性の高い代謝物の毒性や蓄積性の強さから、これらの分析の重要性が増してきている^{1)~3)}。これらのうち特に *N*-メチルカルバメート系農薬は使用頻度が高く重要な農薬である。通常これら農薬は熱に不安定なため、GC による分析は困難であり、わずかに昇温気化式 (PTV) 注入口を使用した方法によ

る報告⁴⁾がなされている。従って液体クロマトグラフィー (LC) が、しばしばこれらの分析に使用され、米国においては環境保護局 (EPA) による環境中のカルバメート系農薬の分析には、ポストカラム誘導体化/蛍光検出器による方法⁵⁾が採用されている。国内においても、厚生省⁶⁾により農産物中の残留分析に同様の方法が採用されている。これらの方法と適当な濃縮法を併用すれば中の ppb レベルあるいは環境それ以下でのカルバメート系農薬の分析が可能である。しかしこれらの方法は蛍光検出器による選択性はあるがその選択性は必ずしも十分ではなく、又構造情報も得ることができない。一方、液

* 横河アナリティカルシステムズ(株): 180 東京都武蔵野市中町 2-11-13 三鷹ビル

体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) は LC から溶出した化合物の質量スペクトルによる構造情報が得られ、又それらの高感度、高選択的検出が可能ことから、環境中の汚染物質の同定及び定量に極めて有効な方法として注目されてきている。

カルバメート系農薬の分析においても様々なインターフェース/イオン化による測定法^{7)~13)}が報告されている。これらの中にはパーティクルビーム (PB)⁷⁾、サーモスプレーイオン化 (TSP)^{7)9)~13)}、イオンスプレーイオン化 (ISP)⁷⁾、大気圧化学イオン化 (APCI)⁷⁾⁸⁾が含まれるが、それらの中では TSP による報告が多く、その他のインターフェースでの報告は少ない。唯一 Pleasance ら⁷⁾は各種インターフェースによる比較を行っているが、APCI による方法が感度、直線性の点で最も優れていると報告している。APCI 法と同様に大気圧イオン化 (API) 法であるエレクトロスプレーイオン化 (ESI) は、ペプチドなど生体の高分子量の化合物の分析に広く応用されているが^{14)~16)}、最近低分子量の化合物の測定の報告もなされている¹⁷⁾。しかしカルバメート系農薬での報告はほとんどない。著者らは APCI と ESI はイオン源を容易に切り替えることが可能なことから、これら 2 種の API インターフェースを使用してカルバメート系農薬の分析法の検討を行った。更に試料の濃縮にはプレカラムによるオンライン濃縮法の検討を行った。その結果、APCI 法より ESI 法のほうが優れていることが判明し、又実用的な分析法も確立したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

実験に使用した農薬標準品は、オキサミル、アルジカルブ、ベンダイオカルブ、カルバリル、インプロカルブ、フェノブカルブ、メチオカルブの 7 種 (いずれも林純薬製) である。これら 7 種の農薬をそれぞれアセトンに溶解して 1.0 mg/ml の一次標準液を調製し、一次標準液を更にメタノールに溶解して混合し、各農薬の濃度が 10 µg/ml の二次標準混合溶液を調製した。

試薬は残留農薬試験用メタノール、同ジクロロメタン、試薬特級アセトニトリル、同酢酸アンモニウム (いずれも和光純薬製) を用いた。

API 用乾燥ガスには高純度液体窒素から発生させた窒素、ネブライザーガスには高純度窒素 (99.999%, 住友精化製) を使用した。

Fig. 1 Flow system of analysis of *N*-methylcarbamates

Pump: P-1, P-2, P-3, low pressure pump; P-4, P-5, high pressure pump; Mobile phase: A, CH₃CN : 50 mM CH₃COONH₄ (5 : 95, v/v); B, D, CH₃CN : 50 mM CH₃COONH₄ (30 : 70, v/v); C, CH₃CN : 50 mM CH₃COONH₄ (90 : 10, v/v); S: sample injector; Column: C-1, Inertsil ODS-3 (10×4.6 mm i.d.); C-2, Inertsil ODS-3 (250×2.1 mm i.d.); Six-port switching valve: V

2.2 装置及び分析条件

Fig. 1 に本研究で使用した LC システムの流路図を示す。LC にはオートインジェクター付き HP1090 (Hewlett Packard 製) を、又カラム切り替えには Rheodyne 製の自動六方高压バルブをそれぞれ用いた。

分離カラムには Inertsil ODS-3 (250 mm×2.1 mm i.d.), 濃縮カラムには Inertsil ODS-3 (10 mm×4.6 mm i.d.), いずれもジエールサイエンス製) を用いた。移動相として、溶離液 A: アセトニトリル-50 mM 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH: 6.0) (5 : 95, v/v%), 溶離液 B, D: アセトニトリル-50 mM 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH: 6.0) (30 : 70, v/v%), 溶離液 C: アセトニトリル-50 mM 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH: 6.0) (90 : 10, v/v%) を用い、流量は 0.2 ml/min とした。カラム温度は 40°C とした。Fig. 1 において試料中の水溶性有機物及び無機イオンを溶出除去する状態 (カラムスイッチングバルブの流路が実線の状態) で、試料を 250 µl 注入して溶離液 A を 2 分間送液し、試料中の水溶性有機物及び無機イオンを除去する。その後、濃縮カラムを分析カラムと接続し、溶離液 B 100% から溶離液 C 100% への直線グラジエント (10 分間) 法によりカルバメート農薬を分離させた。

質量分析装置には ESI と APCI の切り替えが可能なイオン源 (Analytica of Branford 製) を装着した四重極型質量分析計 HP5989B (Hewlett Packard 製) を用いた。

ESI 法での乾燥ガス温度及び流量をそれぞれ 300°C, 15 l/min とし、ネブライザーガス流量は 1 l/min とし

た。キャピラリー電圧, シリンダー電圧及びエンドプレート電圧はそれぞれ -4000 , -6000 , -3500 V とした。APCI 法では乾燥ガス温度及び流量をそれぞれ 300°C , 4 l/min とし, ネブライザーガス流量は 1 l/min とした。又ベイパライザーの温度は 300°C に設定した。

キャピラリー電圧, コロナ電極及びエンドプレート電圧はそれぞれ -5000 , 1500 , -3500 V とした。測定にはすべて正イオンモードを使用し, キャピラリー出口の電圧は APCI 法では 100 V 固定とし, ESI 法では $10\sim 200$ V まで変化させ, 全イオンが最大強度になるよう最適化した。質量スペクトルの検討では, 全イオン検出 (TIM) モード (測定質量範囲; $m/z=100\sim 500$, 走査速度; 0.9 scan/s) で測定を行った。定量には絶対検量線法を用いたが, 測定はカルバメート二次標準混合溶液 ($10\text{ }\mu\text{g/ml}$) を適宜希釈して装置に注入し, 選択イオン検出 (SIM) モード (ホールド時間; 100 ms) で行った。添加回収実験はカルバメート農薬を含まない多摩川で採取した河川水 10 ml に, 二次標準混合溶液 $10\text{ }\mu\text{l}$ (各 100 ng 含有) を添加して行った。

3 結果と考察

3.1 フローインジェクション法による質量スペクトル測定条件の検討

3.1.1 ESI 法での検討 ESI 法による質量スペクトル測定に影響を及ぼす因子として想定される, 1) 溶離液中の揮発性電解質の濃度, 2) キャピラリー出口電圧, についてアセトニトリル: 水 ($50:50, \text{v/v}\%$) を移動相とする FIA 法によって検討した。まず, 移動相に添加する電解質には揮発性の高い酢酸アンモニウムを用いたが, その濃度についての影響を検討した。この際のキャピラリー出口電圧は 100 V とした。酢酸アンモニウムの濃度の全イオン強度への影響については, 代表的なオキサミルとベンダイオカルブの挙動を Fig. 2 に示す。オキサミルと同様の挙動を示したのがアルジカルブで, これら農薬は 50 mM 酢酸アンモニウムで最大値を示した。その他の農薬はベンダイオカルブと同様の挙動を示し, 希薄なほうがイオン強度が強いことが判明した。更に後述する LC の分離状況から, 本実験では 50 mM 酢酸アンモニウムを用いることとした。キャピラリー出口電圧については, キャピラリー出口電圧を上げることにより, その付近でイオンが加速され大量に存在する窒素分子との衝突が増大し, イオンの開裂が促進される。Horning¹³⁾らは, カルバメート系農薬は擬分子イオン, $(\text{M}+\text{H})^{+}$ のほかにこれから CH_3NCO が脱離した $(\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO})^{+}$ が観察されると報告している

Fig. 2 Effect of concentration of ammonium acetate in mobile phase on the ionization of *N*-methylcarbamates

■: bendiocarb; ◆: oxamyl

が, 今回対象としたカルバメート系農薬ではキャピラリー出口電圧を 50 V で測定したところ, 質量スペクトルはすべての農薬で付加イオン, $(\text{M}+\text{NH}_4)^{+}$ が観察され, 更にオキサミルとアルジカルブでは $(\text{M}+\text{Na})^{+}$ が, その他の農薬では $(\text{M}+\text{H})^{+}$ が観測された。又, 強度が最大のフラグメントイオンはアルジカルブでは $(\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{NHCOOH})^{+}$ ($m/z=\text{M}-74$) だったが, その他の農薬はすべて $(\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO})^{+}$ ($m/z=\text{M}-56$) であった。従ってキャピラリー出口電圧の影響は, 擬分子イオンと前述のフラグメントイオンの強度についてベンダイオカルブを例にとり Fig. 3 に示した。結果は推測どおり, 擬分子イオンとフラグメントイオン ($m/z=\text{M}-56$) の最適キャピラリー出口電圧は, それぞれ 50 及び 100 V と異なっていた。従って特定イオンのみモニターする SIM モードでは, 擬分子イオンが強く観察される 50 V が適しているが, その電圧ではフラグメントイオンがほとんど観察されない農薬もあり, 化合物の同定には適していないことが分かった。一方 100 V では擬分子イオンの強度が低下し, 感度低下の原因となる。そこで質量を走査する間にキャピラリー出口電圧を変化させ ($10\sim 200\text{ V}$), 観察されるイオンのうち特定のイオンのイオン強度を最大にする手法 (dynamic ramping) を検討した。キャピラリー出口電圧を 50 , 100 , 150 V 固定にした場合と, 電圧を dynamic ramping させ測定した質量スペクトルを比較検討し, 代表例としてベンダイオカルブの質量スペクトルを Fig. 4 に示した。Dynamic ramping で測定した質量スペクトルは, 電圧を固定して測定した質量スペクトルと比較し

Fig. 3 Effect of the capillary exit voltage on mass spectra of bendiocarb

■: (M+H)⁺; ●: (M+H-CH₃NCO)⁺; ▲: (M+NH₄)⁺

て、設定を行った主生成イオン (m/z 109, 167, 224) の強度は最大となり、SIM 法に適したスペクトルが得られた。これらの結果はオキサミルを除くすべての農薬で同様の挙動が観察されたため、キャピラリー出口電圧については dynamic ramping モードを採用した (オキサミルは電圧を高くしてもフラグメントイオンは観察されなかったため、オキサミルのみキャピラリー出口電圧は 50 V 固定とした)。すべての農薬の質量スペクトルは、観察されたイオン及びその相対強度を Table 1 に示した。

3・1・2 APCI法での検討 APCI 法によるイオン化の原理は ESI と異なり、分析カラムから溶出した化合物が、移動相とともに 300°C 程度に加熱されたペイパライザーにより大気圧下で噴霧され、まず気化した

Fig. 4 Mass spectra of bendiocarb with ESI

Capillary exit voltage: A, 50 V; B, 100 V; C, 150 V; D, dynamic ramping (10~200 V); 241: (M+NH₄)⁺; 224: (M+H)⁺; 167: (M+H-CH₃-CNO)⁺

移動相がコロナ放電によりイオン化される。次に移動相の溶媒から生じた大量のイオンが反応イオンとなり、試料分子とイオン分子反応を起こし試料分子がイオン化される。従って測定される質量スペクトルは移動相組成やペイパライザー温度により影響を受けるが、移動相については後述の HPLC による分離条件で固定される。最適ペイパライザー温度については、150°C から 350°C の範囲で変化させ FIA 法で測定を行い検討した。結果

Table 1 Relative intensities (RI) of the main ions formed in ESI-MS with dynamic ramping of capillary exit voltage of *N*-methylcarbamates m/z (RI, %)

Pesticides ion species	(M+Na) ⁺	(M+NH ₄) ⁺	(M+H) ⁺	(M+H-CH ₃ CNO) ⁺	Other ions
Oxamyl	241 (12)	237 (100)			
Aldicarb		208 (17)			116 (100)
Bendiocarb		241 (22)	224 (100)	167 (95)	109 (69)
Carbaryl		219 (12)	202 (52)	145 (100)	
Isoprocarb		211 (9)	194 (100)	137 (21)	152 (18)
Fenobcarb			208 (100)	151 (25)	
Methiocarb			226 (100)	169 (78)	

Table 2 Relative intensities (RI) of the main ions formed in APCI-MS with 100V of capillary exit voltage of *N*-methylcarbamates m/z (RI, %)

Pesticides ion species	$[M + (\text{CH}_3\text{CN} + \text{NH}_3)\text{H}]^+$	$(M + \text{CH}_3\text{CNH})^+$	$(M + \text{NH}_4)^+$	$(M + \text{H})^+$	Other ions
Oxamyl			237(100)		114(78)
Aldicarb			208(72)		114(100)
Bendiocarb	282(52)	265(92)	241(100)	224(72)	
Carbaryl	260(25)	243(100)	219(90)		
Isoproc carb	252(31)	235(100)	211(78)	194(42)	
Fenobcarb	266(58)	249(100)	225(48)	208(28)	
Methiocarb	284(20)	267(100)	243(32)	226(12)	

は 200°C 以下では化合物の不完全な酸化による感度の急激な低下が観察され、350°C では熱分解によるフラグメントイオンが多く観察された。従ってすべての農薬で、ベイパライザー温度は 300°C とした。キャピラリー出口電圧については APCI の場合、質量スペクトルには溶媒付加イオンが多く観察され、これらイオンを開裂させると非常に複雑となるため、100 V 固定とした。各農薬の APCI による質量スペクトルは、ESI と同様 Table 2 に示した。オキサミルとアルジカルブでは $(M + \text{NH}_4)^+$ とフラグメントイオンが観察されたが、その他の農薬では $(M + \text{H})^+$ 、 $(M + \text{NH}_4)^+$ 、 $(M + \text{CH}_3\text{CNH})^+$ 、 $[M + (\text{CH}_3\text{CN} + \text{NH}_3)\text{H}]^+$ が観察され、複雑な質量スペクトルとなった。

3・2 HPLC/MS での検討

3・2・1 分離条件の検討 HPLC による分離条件については C_{18} カラムを使用し、移動相に有機溶媒/水系を用いたグラジエント溶出での多成分一斉分析法が多く報告されているが、分析に長時間を要する場合が多い。しかし本研究では農薬の検出に質量分析装置を使用しているため、各農薬が完全に分離していなくても質量による識別が可能である。そこで二次標準混合溶液を使用して、酢酸アンモニウムを電解質として最適分析条件を検討した。その結果、2 で記した条件で最も良好な結果が得られ、TIM モードで測定したとき、Fig. 5 に示す全イオンクロマトグラム (TIC) が得られた。

3・2・2 SIM 法での検討 SIM 法でのモニターイオンは、ESI ではアルジカルブとカルバリルについては基準ピークイオンとしたが、その他の農薬はプロトンあるいは NH_4 付加イオンとした。一方 APCI では種々の溶媒付加分子イオンが観察されたため、各農薬で最も強度の強い基準ピークイオンとした。10 ppb 標準混合溶液を ESI, APCI 両法で 10 μl 注入により比較測定を行

Fig. 5 Total ion chromatogram of *N*-methylcarbamate standard mixture

Peak: 1, oxamyl; 2, aldicarb; 3, bendiocarb; 4, carbaryl; 5, isoproc carb; 6, fenobcarb; 7, methiocarb. A portion (10 μl) of standard solution of *N*-methylcarbamates (100 ng, respectively) was applied to the LC/ESI-MS.

った結果、検出限界 ($S/N=3$) は ESI の場合のほうが APCI と比較して 2~5 倍低く 0.5~5 ppb であった。従って APCI 法でのこれ以上の検討は行わなかった。

3・2・3 カラムスイッチングによる大量注入法の検討 一般に河川水などの環境水中の有害汚染物質の分析においては存在量が非常に微量なため、なんらかの方法で濃縮及びクリーンアップが行われている。最近、市販の逆相系充てん剤を詰めたミニカラムを使用した固相抽出法 (SPE) が広く使用され、HPLC などとのオンライン自動化装置も市販されている。しかし装置が高価であり複雑なため、より簡便な分析法が必要である。河川水などの水試料の場合、簡単な試料の汚過のみで直接分析カラムに大量注入して、カラム先端で目的物質を濃縮することも可能である。しかし今回使用した ESI 法による

Table 3 Correlation coefficient of calibration curve, minimum detection limit (MDL) and repeatability

N-methyl carbamate	Correlation coefficient	MDL, ppt (S/N=3)	RSD (n=5) [†]
Oxamyl	0.999	20	1.6
Aldicarb	0.998	65	3.1
Bendiocarb	0.999	100	2.5
Carbaryl	0.998	50	2.3
Isoprocarb	0.998	65	1.9
Fenobcarb	0.999	40	2.7
Methiocarb	0.998	50	2.4

[†] concentration: 0.2 ppb

イオン化の場合、試料中に存在する無機イオン類がカラムからイオン源に多量に入ると、その後溶出してくる目的物質の質量スペクトルやイオン化効率に影響を与える。そこで中島¹⁸⁾が血清中の微量ステロイドのHPLC/MSに使用しているカラムスイッチング法を応用し、分析カラムと同じ充てん剤の濃縮カラムを用いたFig. 1に示したシステムを考案した。この方法を用いて試料中の無機イオン類や水溶性物質がイオン源に入らずカルバメート系農薬のみ分析する最適分析条件を検討した結果、2に示した分析条件が得られた。そこで、この条件にて試料の注入量と各農薬のイオン強度の関係を検討した。10 ppb 標準混合溶液を使用してSIM法にて測定を行った結果、今回対象としたカルバメート系農薬のピーク面積は10~250 μ lで良好な直線性が得られた。従って本研究で使用したカラムスイッチングシステムによる試料濃縮法で250 μ lまで注入が可能であることが確認された。この分析法においてS/N=3としたときの最小検出限界は20~100 pptであり、0.2~100 ppbの範囲内での検量線の相関係数は0.998以上であった。又、0.2 ppbの標準試料を繰り返し5回注入したときの相対標準偏差(RSD, %)は1.6~3.1%であった。これらの結果はTable 3に示した。

3.3 添加回収実験

添加回収実験として、河川水10 mlに標準試料を1及び10 ng添加して本システムで250 μ l注入による分析を行い、標準混合溶液を分析カラムのみで分析した結果と比較し、回収率及び繰り返しの再現性を測定した。結果はTable 4に示し、Fig. 6に標準試料を1 ng添加した場合のSIM法でのクロマトグラムを示した。回収率はいずれも90%以上であった。又、繰り返しの再現

Fig. 6 SIM chromatograms of 7 *N*-methylcarbamate standards in a mixture by LC/ESI-MS
Concentration: 0.2 ppb

Table 4 Recovery (%) of 8 herbicides in river water and repeatability (n=5) by the proposed method

N-methyl carbamate	Monitoring ion <i>m/z</i>	Spiking of 1, 10 ng each	
		recovery, % (RSD, %)	
		1 ng	10 ng
Oxamyl	237	94.3(3.2)	98.7(2.0)
Aldicarb	116	92.1(2.6)	93.7(1.6)
Bendiocarb	224	101.3(2.1)	93.1(3.0)
Carbaryl	145	94.6(1.7)	95.6(2.2)
Isoprocarb	194	97.8(2.9)	91.8(3.3)
Fenobcarb	208	96.1(2.4)	97.9(2.8)
Methiocarb	226	92.7(3.1)	95.3(1.8)

性(n=5)は相対標準偏差で1.6~3.3%であった。回収率が90%以上であったことは、試料を大量注入しても試料中に存在する無機イオン類がイオン源に入ることなく濃縮カラムにより除去され、イオン化効率の低下がなかったことを示唆している。

以上、本研究においてLC/API-MSによる*N*-メチルカルバメート系農薬の分析法の検討を行った結果、ESI法がAPCI法と比較して感度が優れていることが判明した。又、LC/ESI-MSを使用した本法は、試料の煩雑な前処理を必要とせず、簡単な試料の汙過のみで直接河川水などの環境試料中の微量*N*-メチルカルバメート系

農薬の測定を可能にした。更に今回使用したカラムスイッチング法と組み合わせた LC/ESI-MS 法は、被測定物質について適切な測定条件が設定できれば、マトリックスの多い試料について濃縮だけでなくクリーンアップも可能となり、応用範囲の広い測定法になりうるものと考えられる。

文 献

- 1) J. E. Kreiser, K. W. Kirby, F. Temmel: *J. Chromatogr.*, **259**, 186 (1983).
- 2) C. J. Miles, J. J. Delfine: *J. Chromatogr.*, **299**, 275 (1984).
- 3) T. D. Splitter, R. A. Marrafioti, L. M. Lahr: *J. Chromatogr.*, **317**, 527 (1984).
- 4) H. J. Stan, H. M. Muller: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 140 (1988).
- 5) H. A. Moye, S. J. Sherrer, P. A. St. John: *Anal. Lett.*, **10**, 1049 (1977).
- 6) 1993 年 3 月 4 日厚生省告示第 68 号.
- 7) S. Pleasance, J. F. Anacleto, M. R. Bailey, D. H. North: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **3**, 378 (1992).
- 8) W. H. Newsome, P. Y. Benjamin, D. Ducharme, D. Lewis: *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **78**, 1312 (1995).
- 9) R. D. Voyksner, J. T. Bursey: *Anal. Chem.*, **56**, 1507 (1984).
- 10) K. S. Chiu, A. van Langenhove, C. Tanaka: *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **18**, 200 (1989).
- 11) J. Saar, A. Salomon: *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 209 (1991).
- 12) G. Durand, N. de Bertrand, D. Barcelo: *J. Chromatogr.*, **562**, 507 (1991).
- 13) M. Horning, D. Barcelo, L. M. van Baar, R. T. Ghijsen, A. T. Brinkman: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 913 (1994).
- 14) M. Yamashita, J. B. Fenn: *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
- 15) S. F. Wong, C. K. Meng, J. B. Fenn: *J. Phys. Chem.*, **92**, 546 (1988).
- 16) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong: *Mass Spectrom. Rev.*, **37** (1990).
- 17) R. F. Straub, R. D. Voyksner: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **4**, 578 (1993).
- 18) 中島正晴, 若林広行, 大和 進, 嶋田健次: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 517 (1996).

要 旨

河川水中、*N*-メチルカルバメート系農薬の微量分析法として液体クロマトグラフィー/大気圧イオン化質量分析法を検討し、高選択的高感度検出のための最適条件を見いだした。ODS カラムを用いた逆相分配系の LC 条件で 1) イオン化法の選択, 2) 移動相への添加剤の効果, 3) キャピラリー出口電圧, 4) 試料濃縮法等の検討を行った。その結果, 50 mM 酢酸アンモニウムを含むアセトニトリル水溶液を移動相とした, エレクトロスプレー法での選択イオン検出法が最も良好な結果が得られた。試料はカラムスイッチング法を使用することにより直接濃縮カラムに注入し, 試料中の妨害物質を除去後, 目的の農薬を分析用カラムに導入して分析を行った。各農薬を 1 及び 10 ng 添加し, 本法で得られた回収率は, 河川水で 92~101%, 又繰り返しの再現性 ($n=5$) は相対標準偏差で 1.7~3.3% であった。検出限界は $S/N=3$ としたとき, 20~100 ppt であった。以上のことから本法が, 微量の *N*-メチルカルバメート系農薬の分析に煩雑な試料前処理を必要としない極めて簡便で有用性の高い方法であることを実証することができた。