

## 最近の農薬を主体とした超微量分析法について

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者名	板垣, 又丕
発行元	日本農薬学会
巻/号	3巻
掲載ページ	p. 511-521
発行年月	1978年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 最近の農薬を主体とした超微量分析法について

板垣 又 丕

日本電子(株) 理科学機器応用センター

### Recent Advances of GC/MS Analysis in the Pesticides and Environmental Toxic Materials

Yasuhiro ITAGAKI

*Application Center, Scientific Instrument Project, JEOL Ltd.,  
1418 Nakagami, Akishima, Tokyo 196, Japan*

Recent advances of instrumental and technical aspects of GC/MS, involving mass fragmentography, chemical ionization, field desorption and high resolution mass spectrometry are described. A number of examples of applications, especially analysis of pesticides and environmental toxic compounds, are presented with the use of various GC/MS instrumental techniques. Special attention is payed on the quantitative analysis of samples in the range of low nanogram or picogram and the techniques of mass chromatography.

#### はじめに

急速な化学の進歩による、抗性物質などの新物質の発見、殺虫剤、殺菌剤さらには医薬品など新有機化合物の合成は、疑いもなく人類にとって最も重要な食糧問題の改善ならびに疾病からの解放など非常に大きな役割を果たしてきた。しかし農業問題でいうならば、有機塩素剤、有機リン剤など種々の農薬の使用量は、たんなる使用上の誤りで発生する急性中毒とは別に、残留農薬による直接には無関係な人々を大量に巻き込んだ慢性中毒を社会問題として引き起こすほどの膨大なものになってしまった。近年、蓄積の大きい農薬については使用規制ないしは使用禁止などの行政処置がとられている。このようなことから土壌中、食品、母乳、血液などの中から残留農薬を検出し同定する分析法の確立が重要になってきている。残留農薬の分析は、被検体中における残留量が一般にはきわめて微量であり必ずしも容易ではないが、この残留農薬問題と同時に大きな社会問題となっている、医薬品およびその代謝産物の分析、PCBなどの有機工業材料などによる環境汚染物質の検出と関連し近年非常に大きな進歩を示している。分析機器としてのIR、NMRなどはこれら超微量物質の分析に対し感度が不

分であり、試料も純品である必要がある。このためガスクロマトグラフィー(GC)法が残留農薬存在を確認できる唯一の手法として用いられてきた。しかし、このGC法の最大の欠点は同定能力に欠けることであり、GCで得られたピークの保持時間が一致しただけでは必要十分条件とはならず、複雑な混合成分をGC分析する場合非常に危険性が高い。一方、質量分析計(MS)は超微量であっても検出可能であり、同定能力は非常に高いが、MSスペクトルの性質上情報が大量に得られるため、混合物の分析は困難である。こうしてみると、GCとMSの特徴と欠点は互いに相補的なものであるため、GCとMSが結合されるとそれぞれの欠点が互いに補い合わされ、他に類のない有力な分析機器となり、現在、GC-MSは超微量成分を分析するためのものとしては最も優れた機器と考えられている。超微量成分分析のためには、試料採取、前処理ならびに試料の測定と3段階の過程が必要である。とうぜん、前二者も非常に重要であるがここでは省略し、GC-MSを用いた超微量物質の分析法について報告を行なう。

#### ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)

GC-MSの構成および原理については、すでに数多く

の総説・成書<sup>1,2)</sup>があり多言を要しないので、基本構成ならびに要求される諸条件を簡単に述べる。

### 1. ガスクロマトグラフ (GC)

GC は視点の置かたで直接試料導入部などと同様、MS にとって一つの導入系と考えることができ、逆に GC を中心にして考えれば、FID, FPD などと同様 MS をたんなる、高価ではあるが検出器の一つとも考えることができる。いずれにせよ、GC-MS に用いられる GC は、非常に単純なものから複雑なものまで各種使用されているが、基本的には、昇温機能を有し、Packed column と同様に Capillary column の使用できることが必要である。とくに環境汚染物質の検索に関し、ヨーロッパを中心にしてこの Capillary column を用いた手法が盛んになってきており、日本国内においてもとうぜん、その分析法がしだいに重要になってくると思われる。使用上、GC-MS が通常の GC と異なるのは、液相の流出による影響が非常に深刻な問題となるので、できるだけ液相流出の少ない充填剤の選択を心がけるなどの注意が必要である。

### 2. GC-MS 結合部

従来まで、最も技術的な意味でも、性能的な意味でも多くの人々の関心をあつめたところであるが、現在は、ほぼ問題解決されたと考えてよい。

基本的には、GC の出口が1気圧であり、MS イオン源部は  $1 \times 10^{-4}$  torr 以上の真空度を必要とするため、この真空差を容易にとりうること、試料の損失が少ないこと、が達成されねばならない。

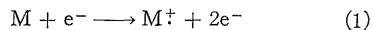
Packed column 使用の場合は、Jet 型セパレータがほとんどの場合使用されており、試料の濃縮率が大きくなるようヘリウムをキャリアーガスとして使用する。一方、真空排気系の急速な進歩は、Capillary column のような低流量の場合、直接 column を MS に結合しても十分に高い真空を保つことができるようになったことから、Capillary column 直結方式が一般化してきている。

### 3. イオン化方式

試料はなんらかの方法でイオン化されなければならないが、有機化合物の性質、研究目的によっていくつかの方式を選択することができる。最も一般的なものは、電子衝撃 (Electron Impact Ionization, EI) 法である。その他、化学イオン化 (Chemical Ionization, CI) 法、Field Ionization (FI) 法および Field Desorption (FD) 法などがある。

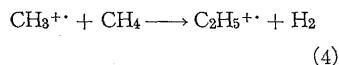
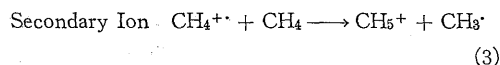
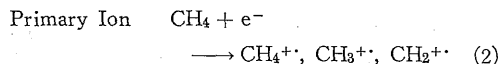
これらイオン化法のうち GC-MS に用いられているイオン化法は、EI, CI および FI 法である。

EI 法は (1) 式に示されるごとくイオン化が進行するが、高いエネルギーを有する電子によってイオン化されるため、不安定物質などにおいては、分子イオンを与えない欠点がある。

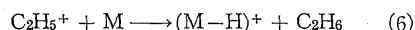
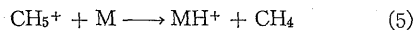


CI 法は、試薬ガス (reagent gas) を 1 torr 程度の圧力でイオン化室に導入し、これを電子衝撃する。ここで生成する試薬イオンを用いて試料をイオン化する方式である。

ごく標準の試薬ガスはメタン、イソブタン、アンモニアなどが用いられ、特別な場合には NO とか  $(CH_3)_3N$  なども使用される。反応ガスの選択は、化学の基本的概念である Brønsted 酸および Lewis 酸の考え方で規定できるので、目的に応じて、これを念頭に置きつつ選択すればよい。反応機構をメタンを試薬ガスの例にとって以下に記す。



これらのイオンが試料分子 M と反応し、プロトンの転移、ハイドライドの引き抜き、その他の反応が行なわれ、試料のイオン化が進行する。

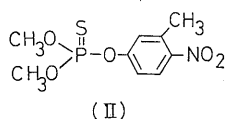
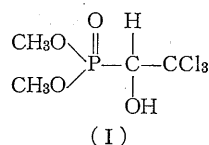


CI 法によって生成したイオンは、EI 法の場合と異なり偶数の電子から成っているのが安定であり、寿命が長くなり、EI 法によっては分子を得ることがむずかしい不安定物質などにおいても強い疑似分子イオン (Quasi Molecular Ion, QM<sup>+</sup>) を観測することができ、その MS スペクトルも単純な場合が多い。

FI および FD 法はどちらも類似したイオン化法であり、カミソリのような先端の鋭い金属を陽極に、数 mm はなれた位置に陰極を配し、この間に 10 数 kV の電圧を印加し、ここに気化した試料を送り込み、強い電界によってイオン化する方法が FI 法である。一方、FD 法は、10 μm 直径のタングステン線に 20~30 μm 程度のカーボンニードルを生長させたエミッター (Emitter) 上に固体試料を塗布し、FI 法と同様これに 10 数 kV の高電圧を加えイオン化する法である。この場合、FI 法と異なり、試料を気化し、イオン化するところまで試料を移動する必要がまったくないため、気化性のないものでもイオン化することができる。したがって、FD 法は、

EI, CI および FI のいずれの方法によっても測定不可能であった化合物の測定を可能とする非常に特徴のあるイオン化法である。

これら EI, CI および FD 法のイオン化法の特徴を実際の農薬, Dipterex (I), スミチオン (II) を用いてそれぞれ Fig.1 A, B, C および Fig.2 A, B, C に示す。



Dipterex は 3 個の塩素を分子内に有しているが、EI 法ではただちにそのうちの塩素 1 個を失った  $(M-Cl)^+$  イオンが  $m/e$  221 に現われ、分子イオンは観測されな

い。一方、メタンを試薬ガスにして CI スペクトルを測定すると、 $m/e$  257 に  $(M+1)^+$  イオンがベースピークとして得られ、 $m/e$  221 も弱く、それ以外の質量範囲にフラグメントイオンを観測することができない。FD 法においても  $(M+1)^+$  イオンがベースピークとして得られる。本来の目的とはちょっとずれるが、この試料は若干の不純物を含むことが FD スペクトルからわかる。FD, CI では、混合物の分析が可能であることを示している。

#### 4. イオン検出方式

##### 1) Total Ion Monitor (TIM) Chromatogram

超微量成分検出器として GC は Electron Capture Detector (ECD), AFID や FID など種々の検出器を有している。GC-MS では各質量に分離する前に、生成したイオンの増減を記録する全イオンモニタ (TIM) を用いる。排水中の有機リン化合物を検出するため、ジクロロメタン抽出物をキャピラリーカラムにて分離し、それぞれ FID, TIM および AFID を用いて検出した例を Fig.3 に示した<sup>3)</sup>。正確な比較とはならないが、この例

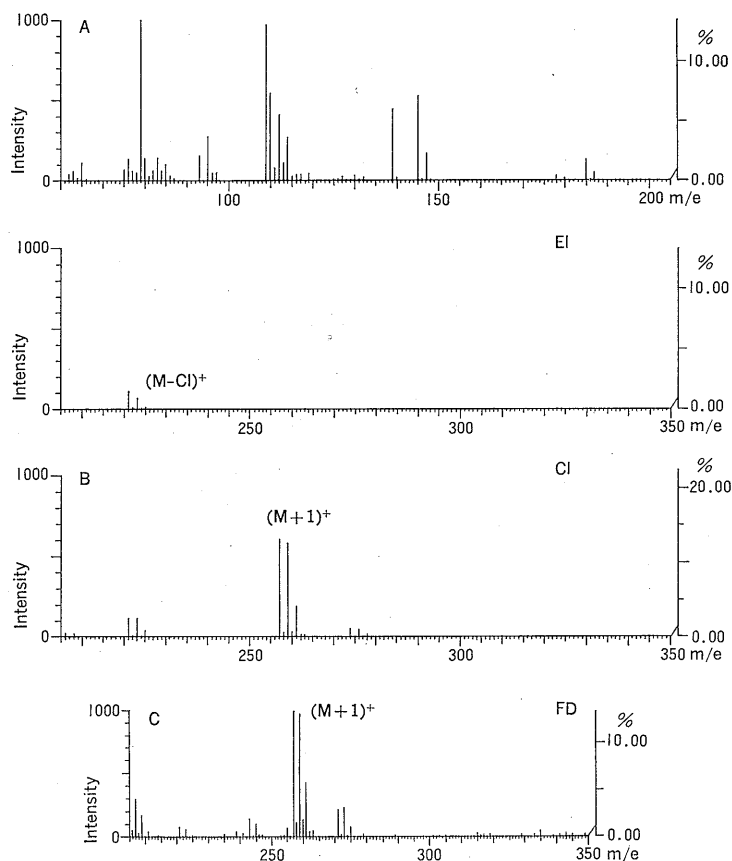


Fig.1 A, B, C EI, CI, FD Mass spectra of Dipterex.

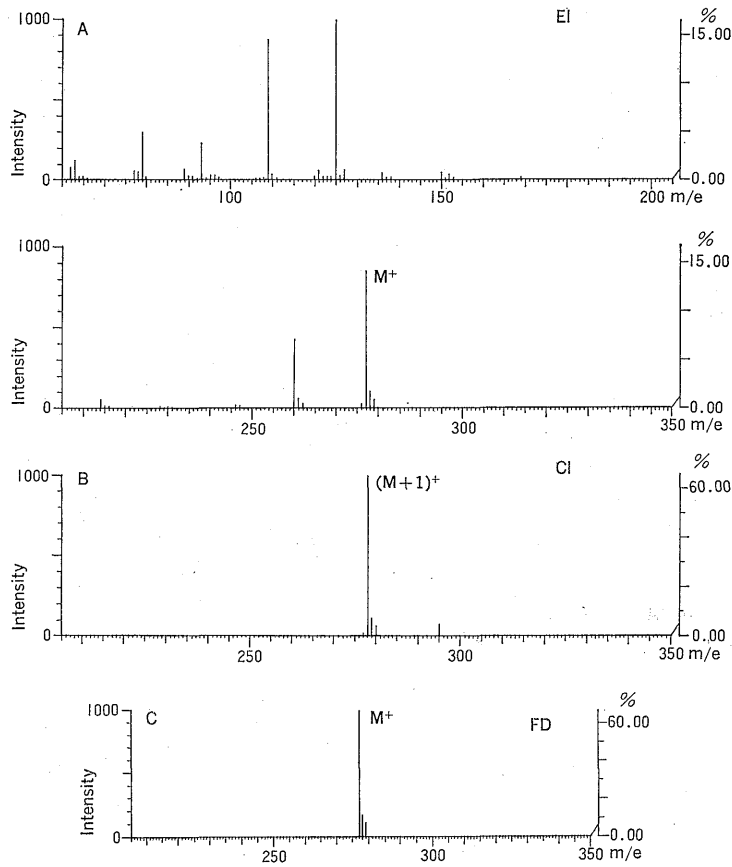


Fig. 2 A, B, C EI, CI, FD Mass spectra of sumithion.

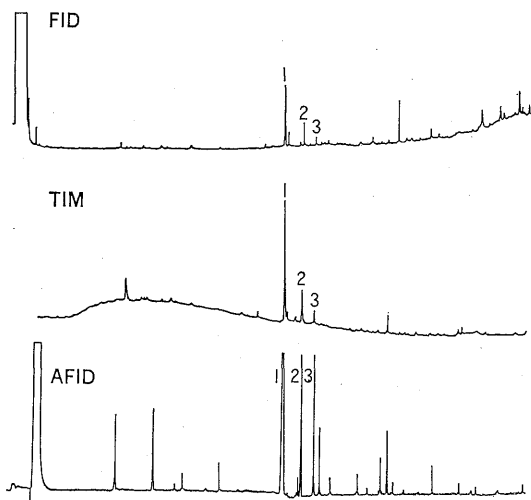


Fig. 3 Chromatogram of the dichloromethane extract of the waste water detected by FID, TIM and AFID.

でも明らかのように、ふつうには TIM 感度は FID に相当するといわれる。

## 2) Mass Fragmentography (MF) と Mass chromatography (MC)

これらについてもすでに多くの総説がある<sup>4,5)</sup>ので簡単にこの手法について説明する。

MF ならびに MC は、GC-MS 応用技法のうちで最も重要なものであり、飛躍的に GC-MS が利用されるようになった一つの理由である。MF 法は、目的化合物を代表する特性ピークの質量数に着目、これらのイオンだけに検出を限定し、GC より流出してくる成分中にこの特定質量が存在するか否かを調べるもので、質量特異的な検出法であり、この特徴として、

- (1) GC-MS で  $1 \times 10^{-9}$  g 程度の感度であったものを、 $1 \times 10^{-12}$  g 程度までと 100~1,000 倍の感度向上が可能であること。
- (2) GC で分離が不十分な場合でも、質量特異的な検出法であるため、特定物質の識別・同定が可能であ

ること。

(3) MS で従来困難とされていた定量が、GC で用いられている手法とまったく同様にして高い精度で行なうことができること。

などがあげられる。

従来、この MF 法は、多重イオン検出器とよばれる附属品を用い、質量数をこの上に捕捉し測定を行っており、その安定度、操作性の向上が望まれていたが、最近、コンピュータ・ソフトの進歩により、質量数が容易に設定でき、定量に用いる検量線の作成、これに基づく定量演算結果の打ち出しなどの処理が可能になってきており、いっそう MF 法の実用性が高くなっている。

MC 法は、GC-MS をコンピュータに結合し、ある一定質量範囲を高速連続くり返し掃引し、これを記録する。その後、任意の必要な質量を設定し、この各質量イオン強度変化にもとづいたクロマトグラムを描かせるものである。掃引するために、MF 法と比較し、感度や定量精度は落ちるが、質量数選定に制限がなく、いちど描き出した MC を検討した後、再び必要に応じ質量数を変えて描き出すことができるなど、定性分析、全体的なプロファイルを知ること、たとえば、農薬の多重一斉分析などに威力を発揮する。

## GC-MS の超微量成分分析への応用

### 1. MS スペクトルによる解析の試み

とうぜんのことながら、MS スペクトルが分析にあたっての基本である。農薬にはハロゲン、硫黄、古くは水銀などを含む化合物がよく用いられた。これらの元素は安定同位体の天然存在比が高く、これらを含む分子イオンおよびフラグメントイオンは天然存在比に従ったパターンを示すために、他の化合物がバックグラウンドとして混在したり、微量しかない場合でも識別は比較的容易である。塩素は  $^{35}\text{Cl}$  と  $^{37}\text{Cl}$  の天然存在比が 3:1 であり、この塩素の数が 1, 2, 3 と増えるに従って  $(a+b)^n = (3+1)^n$ ,  $n=1, 2, 3, \dots$  の式を展開した形にそれぞれのイオンが現われてくる<sup>6)</sup>。  $n=1, 2, \dots, 6$  までの塩素を含むピークパターンを Fig.4 に示す。水銀も  $m/e$  196 ~ 204 の 6 個の安定同位体を有しており、Fig.5 に phenylmercuric chloride の MS スペクトルを示すが、分子イオンは塩素によって変化しているが、 $(\text{M}-\text{Cl})^+$  イオンおよび、水銀に起因するイオン  $m/e$  279 および  $m/e$  202 に同位体存在比に基づくパターンが認められる。一方、 $m/e$  77 はこのような複雑な形は示さず  $^{13}\text{C}$  に起因するパターンになっている。これらフラグメント

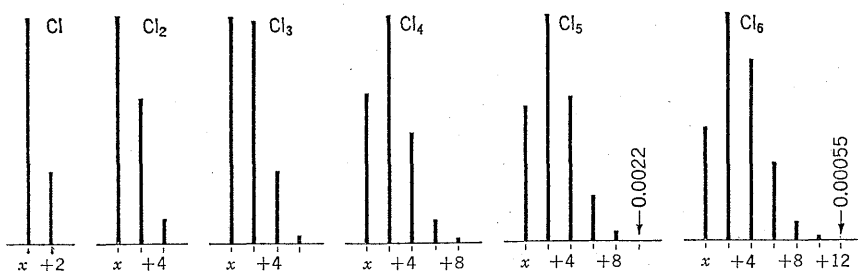


Fig.4 Number of chlorine and the characteristic multiplets.

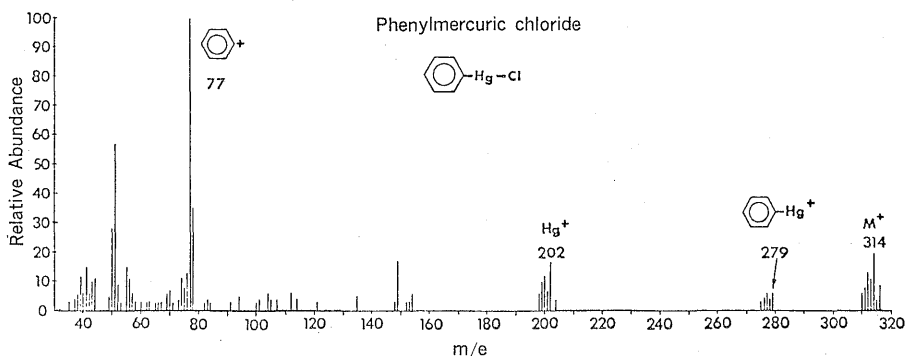


Fig.5 Mass spectrum of phenylmercuric chloride.

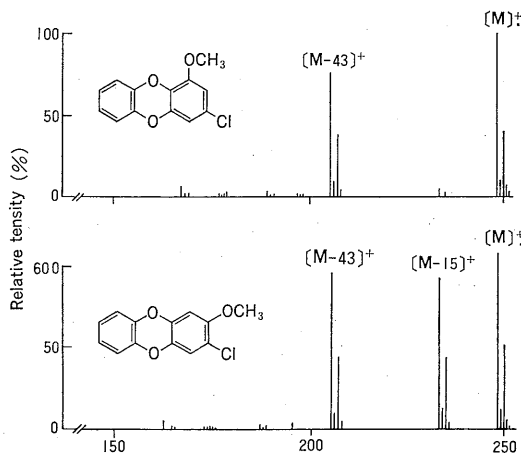
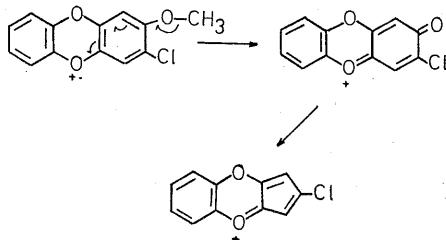


Fig. 6 Partial mass spectra of methoxychlorodibenzo-*p*-dioxins.



Scheme.1 Suggested initial mass fragmentation of 2-methoxy-PCDD.

イオンの考察を行なえば、その構造は必然的に組み上げることができる。

一方、古典的な手法ではあるが、フラグメンテーションを中心とした考察によっても、構造解析・同定が可能である。PCB など安定な化合物は代謝される場合、水酸化の過程をとって進行するが、これら代謝産物の異性体の判別も MS スペクトルの詳細な検討によって可能となる。Fig. 6 に Methoxychlorodibenzo-*p*-dioxins (PCDD) の MS スペクトルを示したが<sup>7)</sup>、この MS スペクトルで明らかのように、methoxy の位置によって (M-15)<sup>+</sup> の脱メチルイオンの強度が極端に違っており、この強度に注目することによって異性体の区別ができる。これは生成する (M-15)<sup>+</sup> イオンの安定性などに起因するもので、Scheme 1 にこのイオン生成機構を示す。

2. 高分解能 MS スペクトル

残留農薬分析に用いられる質量分析計は一般には、たんに整数質量を求めることができればふつうの場合十分である。しかし、環境汚染物質は整数質量を求めただけで解決する単純な混合成分ではなく、数多くの物質から

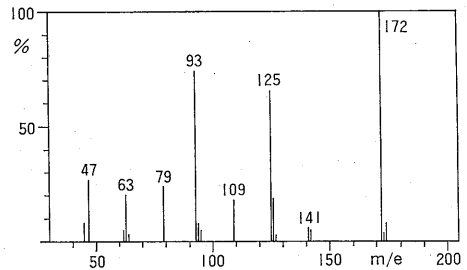
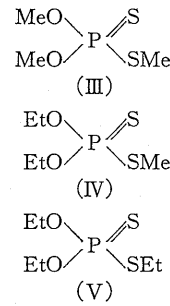


Fig. 7 High resolution results of *O, O, S*-trimethyl phosphorodithioate.

Measured mass	Error (mmu)	Composition
171.9778	-0.2	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>
140.9597	-0.0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OPS <sub>2</sub>
124.9842	+1.6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PS
108.9880	+0.3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OPS
93.0162	+5.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P

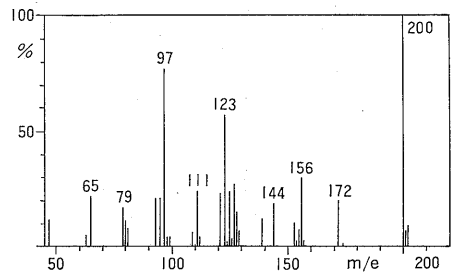


Fig. 8 High resolution results of *O, O*-diethyl *S*-methylphosphorodithioate.

Measured mass	Error (mmu)	Composition
200.0088	-0.6	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>
171.9778	-0.2	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>
155.9855	+2.3	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> OPS <sub>2</sub>
153.0172	+3.3	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PS
143.9468	-0.0	CH <sub>5</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>

成る場合が多く、究極的にはキャピラリーカラムによりできるだけ分離を行ない、分離された成分の高分解能測定を行ない組成式を求めることが同定の場合最も確実な方法である。先に Fig. 3 に示した排水中の有機リン化合物抽出液の各ピークは引き続き、写真乾板による高分

解能測定の結果、ピーク 1, 2 および 3 はそれぞれ, *O, O, S*-trimethyl phosphorodithioate (III), *O, O*-diethyl *S*-methylphosphorodithioate (IV), *O, O, S*-triethyl phosphorodithioate (V) であることを確認した。その結果の一部を Fig. 7, 8 に示す。

キャピラリーによる手法は時間がかかる点で不便であり, 簡便には農薬の特性, すなわち Cl, Br, Hg, S, P を含むことが多く, これらの元素は整数値よりも質量欠損のため低い値をとり, これは CHON から成る化合物とは容易に区別がつかないので, この特性を利用できる。すなわち, 検索物がある程度絞られている場合は, 前処理なしに直接試料導入法で測定し, 同定することも可能である。goat urine を Safe ら<sup>8)</sup>はそのまま分析し, PCB, PCT およびその代謝産物を同定している。最近はある低分解能 MS スペクトルのパターン認識のみで同定を行なうことの限界から, 高分解能測定による組成決定法が再び脚光をあびつつある。

### 3. MF および MC 法の応用

質量特異的な検出法である MF 法は, ハロゲンを含む残留農薬分析に最適の手法である。

環境汚染物質として PCB は筆頭にあげられる化合物であり, その広範な汚染状況はよく知られている。不幸

なことに, PCB は数多くの異性体を有しており, GC 上に数多くのピークを与えるため, 必要な目的成分が PCB のピークの中に埋もれてしまう可能性が高くなり, その存在を見逃してしまう危険性が高くなる。しかし, MF 法を用いればこのような心配がなくなる。Fig. 9 a, b) に示したように, PCB と塩素系農薬 Dieldrin 混合物の分析を行なうと GC のみでは, Fig. 9 a) のごとく非常に複雑なパターンになり, このなかから Dieldrin を同定することは容易でない。しかし, Dieldrin の特性ピーク *m/e* 378 に注目すると, PCB はこの *m/e* 378 イオンをまったく与えないことから, このピークの増減を記録すると, Fig. 9 b) のように PCB 由来のピークは完全に消失, Dieldrin がこの試料中に含まれていることが明らかになる<sup>9)</sup>。

さらに, 土壌とかミカンより除草剤の Bromacil (VI) を従来の複雑な抽出操作を改良し, 単純な操作で検出・同定・定量ができる方法を確立するため MF 法をその最終確認手法とした。MF 法によれば 1 ng/ml まで検出可能であった<sup>10)</sup>。

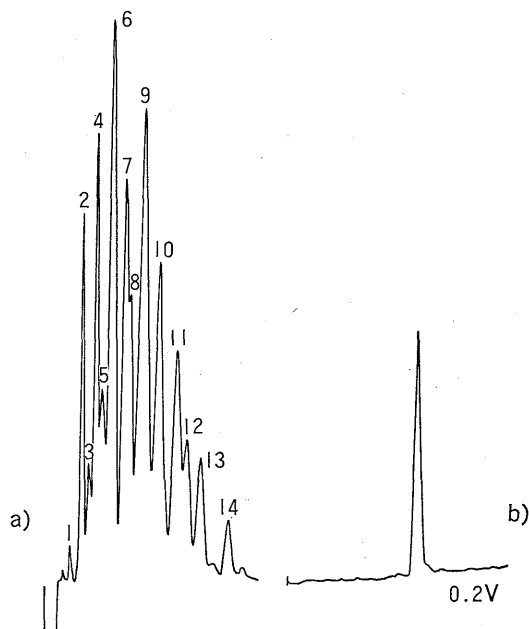
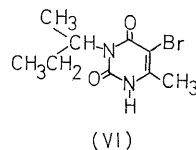


Fig. 9 a) TIM chromatogram of the mixture of PCB and dieldrin.

b) MID chromatogram of dieldrin.  
TIM; Column OV-17, 2% 1 m×2 mm  
MID; *m/e* 378

昆虫の脱皮ホルモンなどを利用すれば, 天然に存在するものであり, 人体に対する影響も少ないことから, これら昆虫ホルモンを利用しようとする試みもなされている。この場合使用量が通常の農薬使用量にくらべいっそう少量ですむことから取り扱いにはさらに慎重でなければならない。Dunham ら<sup>11)</sup>は, Altosid を用い, この生理活性, 環境への影響を調査したが, やはり clean up が問題とされ, MF 法を分析法に選択している。Allied Chemical 社の Kepone は殺虫効果をもつものとしてよく用いられてきたが, この工場, 工場労働者や魚貝類についてその残留量を調べた。分子イオンが得られないため CI 法で測定する GC/CI/MF 法を採用しよい結果を得ている<sup>12)</sup>。MF 法でも妨害成分を完全に除去できない場合が実際の測定にさいししばしば起きるが, このような CI 法の適用がこの解決となることもある。さらに進んで, 高分解能状態に MS を設定し, 必要組成のみを捕捉すればこの問題は容易に解決できることから, 最近では高分解能での MF 測定報告例が増加している<sup>13)</sup>。

水道水中のクロロホルム検出を行なった場合, 炭化水素が妨害成分として入ってくるため, 低分解能 MF 法では非常に複雑になっているが (Fig. 10 a), 分解能を上



げ炭化水素とクロロホルム成分を分離すると、低分解能 MF とはまったく違って完全に炭化水素成分が除かれ非常に単純な MF になる (Fig. 10 b)<sup>14)</sup>。

環境汚染物質については検索目的物質がかなり多く、目的によっては一回の GC 注入でできるだけ多くの物質を同定する必要がある。このような一斉同時分析に MC 法が有効になる。ここに多芳香環化合物のキャピラリーカラム分析結果を MC 法で表わし示す。

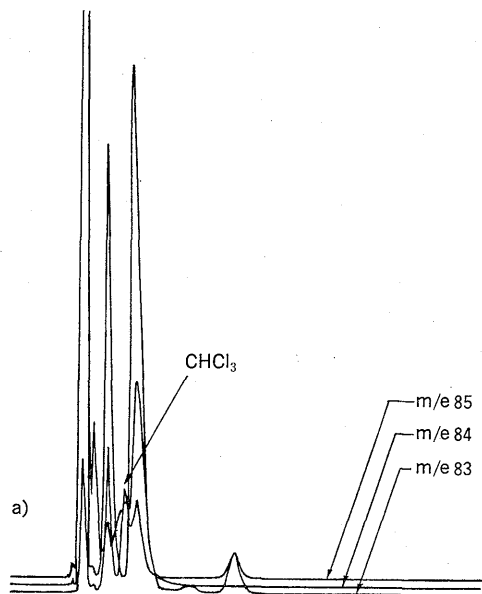
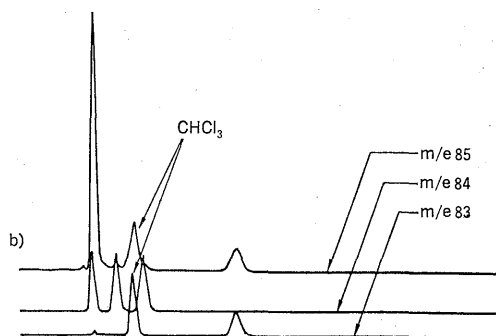


Fig. 10 a) Mass fragmentogram of *m/e* 83, 84 and 85 ( $R=400-300$ ).

Fig. 11 a) に標準試料の MC を示した。この質量と保持時間を指標として分析した工場排水抽出物の MC を Fig. 11 b) に示す。

農業の MC 法による一斉分析にもうぜん有効である。一級河川の表層水を 6 月および 12 月に同一場所で各 1 l 採水し、ジクロルメタンにて抽出し、5 ml に濃縮したものを 1  $\mu$ l GC-MS に注入した。このとき得られたクロマトグラムを Fig. 12 a, b) に示した。このクロ



b) High resolution mass fragmentogram of *m/e* 38, 84 and 85 ( $R=2,000$ ).

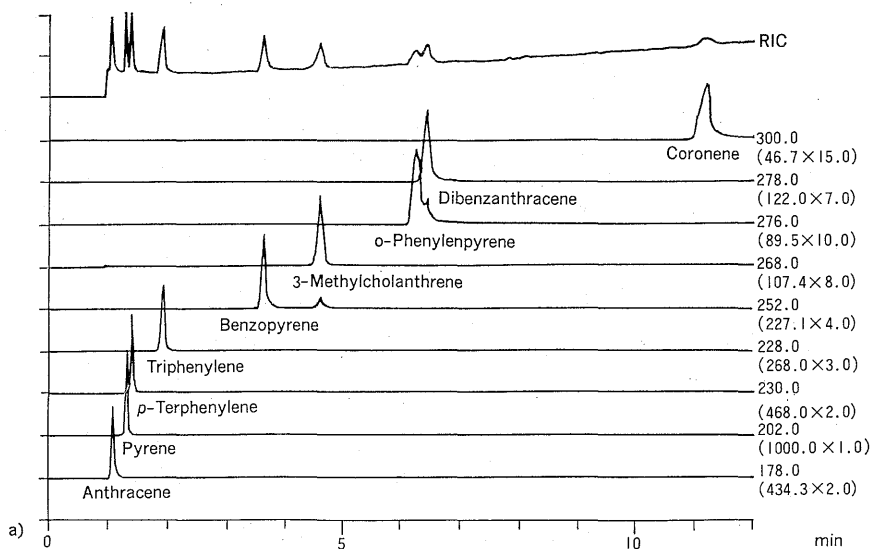


Fig. 11 a) Mass chromatogram of aromatic hydrocarbons.

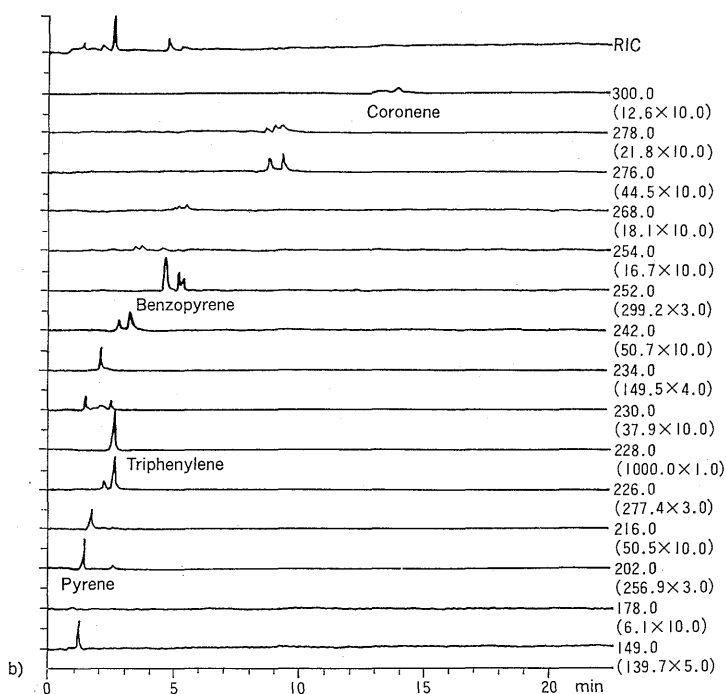


Fig.11 b) Mass chromatogram of aromatic hydrocarbons in industrial dust.

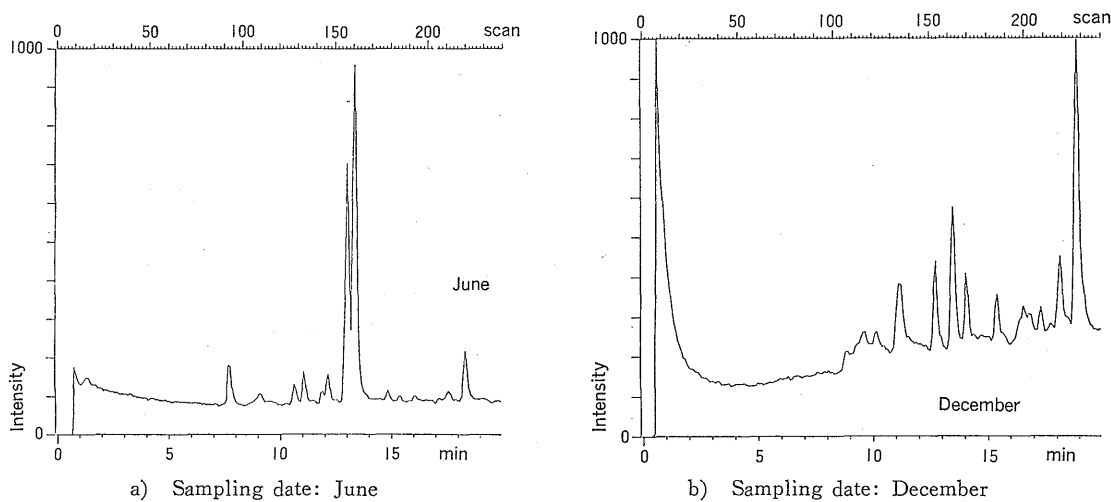


Fig.12 Chromatogram of the dichloromethane extract of the river water.

マトグラムからだけでは、季節的にクロマトグラムが変動することがわかるだけで、いかなる成分が、どの程度の濃度ではいつているかの判定は容易ではない。しかし、MC法をここに適用すると、これらの問題点を一気に解決することができる。想定される化合物の分子イオンを用いてMCを描かせると Fig.13 a, b) が得られ、6月採水サンプル中には、かなりの農薬が含まれてお

り、12月採水サンプル中には相当する物質はほとんど含まれていないことが一目で判断できる。最終的にこの結果が正しいかどうかは、MCでピークが観測されたところのMSスペクトルが、相当する化合物のMSスペクトルに合致しているかどうかを見て決める。たとえば  $m/e$  213 および 257 が観測されたところのMSスペクトルを調べると、Fig.14 および Fig.15 を与え、それ

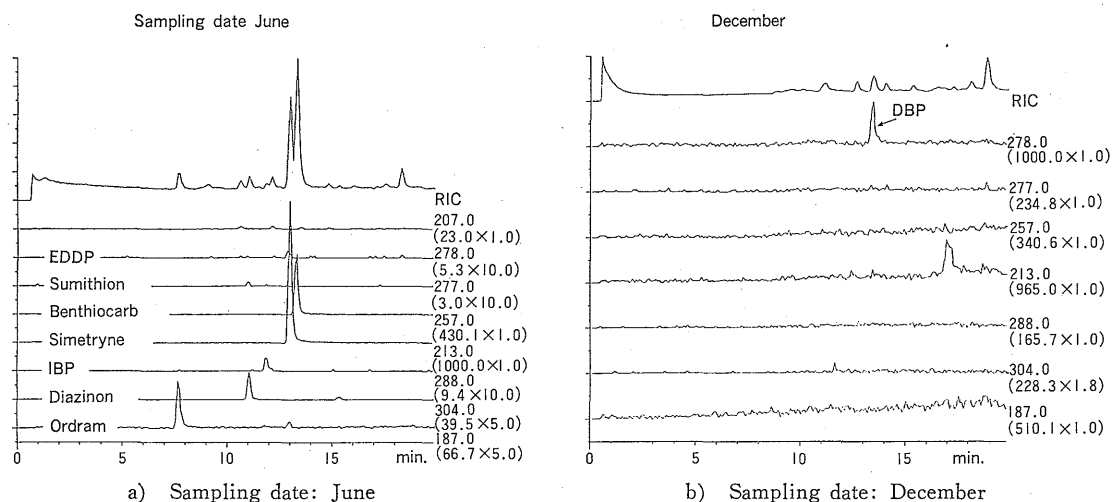


Fig. 13 Mass chromatogram of the dichloromethane extract of the river water.

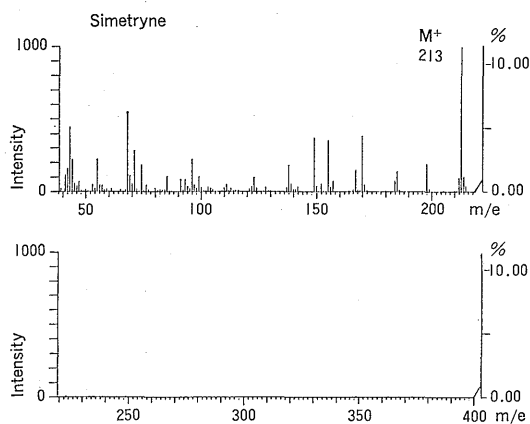


Fig. 14 Mass spectrum of simetryne.

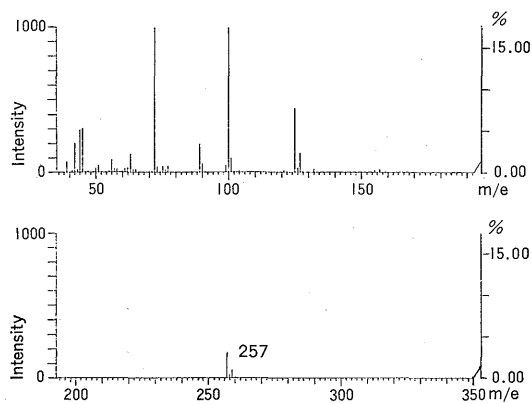
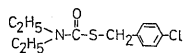


Fig. 15 Mass spectrum of benthioncarb.

Note: 1% OV-17 1 m

Base peak:  $m/e$  72.0 Int. 938.9



それ Simetryne および Benthioncarb であることがわかる。このように、MC 法を用い6月と12月採水サンプルを並べてやれば、一目で全体的な様相を把握できるように、他の複雑な混合成分分析に今後もしよう広く用いられるであろう。

### ま と め

GC-MS を中心にした超微量成分の検出方法、検出例について報告したが、すでにこのような報告をするまでもなく、日常分析に GC-MS を使用しているところが数多くあり、これらの手法は決して特殊なものではない。今後とも GC-MS の操作性向上などに伴っていっそう広範にわたって使用されるものと思われる。

### 引用文献

- 1) G. W. A. Milne: "Mass Spectrometry: Techniques and Applications," Wiley-Interscience, N. Y., 1971
- 2) W. H. McFadden: "Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Applications in Organic Analysis," Wiley-Interscience, N. Y., 1973
- 3) J. Enquist, A. Hesso, E. Ali-Mattila, L. Pirillä & E. Rahkamaa: Dept. Chem. Vniv. of Helsinki, priv. comm.

- 4) “安定同位体の医・薬学・生物学への応用”, 化学の領域 増刊号 107号, 南江堂, 1975
- 5) A. Frigerio, G. Belvedere, F. DeNadai, R. Fanelli, C. Pantarotto, E. Riva & P. L. Morselli: *J. Chromatogr.* **74**, 201 (1972)
- 6) K. Biemann: “Mass Spectrometry Organic Chemical Applications,” p.66, McGraw Hill, N. Y. 1962
- 7) M. Th. M. Tulp & O. Hutzinger: *Biomedic. Mass Spec.* **5**, 224 (1978)
- 8) S. Safe, N. Platonow, O. Hutzinger & W. D. Jamieson: *Biomedic. Mass Spec.* **2**, 201 (1975)
- 9) *JEOL MS Application Data* **101**, 2 (1974)
- 10) T. Suzuki, K. Umedzu, Y. Itagaki & K. Tuzimura: *Agric. Biol. Chem.* **41**, 775 (1977)
- 11) L. L. Dunkan & R. J. Leibrand: *Advance. Mass Spec.* **6**, 251 (1974)
- 12) R. L. Harless, D. E. Harris, G. W. Sovocool, R. D. Zehr, N. K. Wilson & E. O. Oswald: *Biomedic. Mass Spec.* **5**, 232 (1978)
- 13) K. P. Evans, A. Mathias, N. Mellor, R. Silvester & A. E. Williams: *Anal. Chem.* **47**, 821 (1975)
- 14) *JEOL News* **13a** (4), 2 (1977)