

# LaviStoma大量注入口及びDamping Gasを用いた水道農薬のFull Scan高感度分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 C&MS営業部  
編集発行：マーケティング部

GCMS06014

## Key Words

- 水道法
- 農薬
- PolarisQ
- 大量注入
- LaviStoma
- Damping Gas
- HyperSep SPE

## はじめに

平成16年4月に水道法が改正され、50種類の水質基準項目ならびに26項目および農薬1項目(101種)の水質管理項目が設定されました。GC/MS対象の農薬類については、その大半がFull Scanで測定可能ですが、一部は規定された感度を得るためにSIMやMS/MSを組み入れないと測定が困難です。今回は、雑質技術研究所の開発(アイスティサイエンス社より販売)した大量注入口LaviStomaを用い、さらにDamping Gasを併用して高感度測定を行いましたので報告いたします。LaviStomaは胃袋型の注入口で、溶媒を排気して大量注入を行う方法です。農薬類は注入口の充填剤等で吸着・分解するものが多くあり、その点では充填剤を一切持たない、LaviStomaは非常にスマートな注入方法と言えます。

## 分析条件

GC **TRACE GC ultra**  
Column : Rtx-5MS 30m × 0.25mm I.D. df=0.25um  
Oven Temp : 60°C(4min)→20°C/min→150°C  
→5°C/min→240°C→10°C/min→280°C(5min)  
Flow : constant flow 1.2ml/min  
Transferline Temp : 280°C

MS **PolarisQ**  
Ion Source Temp : 220°C  
Ionization mode : EI Full Scan  
Damping Gas : 1.0ml/min

AS **TriPlus**  
Injection Volumn : 25µL  
GC Synchro start : Delayed

注入口 : **LaviStoma LVI-S200**  
Injection Volumn : 25 µL  
Injection mode : PTV Solvent Split  
Temp : 70°C(0.12min)→100°C/min→280°C(20min)

## Damping Gasについて

Damping Gasとは、イオントラップ内に少量流している不活性ガス(He)のことです。イオンの運動化エネルギーを減少させ、イオンが電場の変動を受けにくいトラップの中心部に集約することで、高感度化が図れます。MS/MSを行うときのCollision Gasとしての役割もあります。通常はヘリウムを0.3ml/min流していますが、流量を増やすことで、さらに高感度な測定が期待できます。

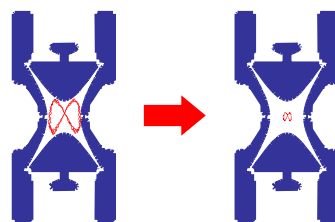


図2: Damping Gasのイメージ

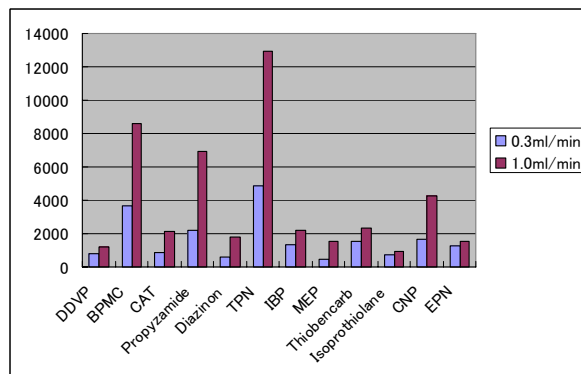


図3: Damping Gasによる面積値変化(農薬1ppb, 20µL注)

## LaviStomaについて

LaviStomaは(財)雑質技術研究所(販売:株アイスティサイエンス)の開発した胃袋型の注入口です。溶媒を胃袋型の注入口に入れ、溶媒のみを排出して、測定対象成分をカラム内へ導入します。PTV-LV型の注入口ですが、胃袋型をしているため、充填剤を一切使用しないのが特徴です。

## 測定対象化合物

水道法 GC/MS対象農薬68種  
試薬:残留農薬試験用農薬混合溶液26 [関東化学(株)]

## 試料調製

上水200mL  
↓  
HyperSep C18 500mg (ThermoElectron)  
↓  
ジクロロメタン3mL溶出  
↓  
アセトン/ヘキサン※(3:7) 1mL定容

※定容に用いたアセトン/ヘキサンはPEG300(ポリエチレングリコール)が2ppmになるように添加しています。

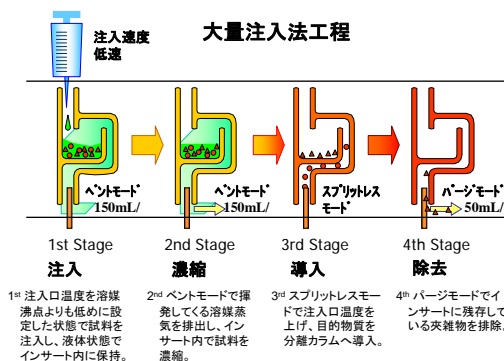


図1: LaviStomaの大量注入工程



## 結果：上水抽出液に農薬をスパイク

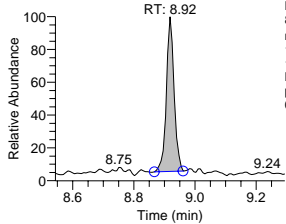
水質検査の原則として、目標値の1/100まで測定することが求められています。さらに、機器の精度としての定量下限値及び変動係数が掲げられています。機器の定量下限値は目標値の1/100よりも厳しい農薬が多く、ほとんどが0.00001mg/Lとなっています。変動係数は20%以下です。

図4に、実試料中に農薬をスパイクしたときのクロマトグラムの一例を示します。(0.00001mg/L 検液中2ppb)

※目標値の1/100の方が定量下限値より低い農薬:CNP、イソフェンホス、ピリダフェンチオン、アニロホス、ピペロホス

### ジクロロボス(DDVP)

RT: 8.54 - 9.29 SM: 5G

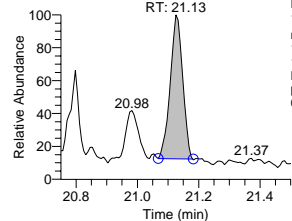


NL: 8.20E3  
m/z= 184.50-185.50 F:  
MS pest68\_water2 00mL\_spike

定量下限値 : 0.00001mg/L  
目標値の1/100 : 0.00003mg/L

### ジメピペレート

RT: 20.75 - 21.50 SM: 5G

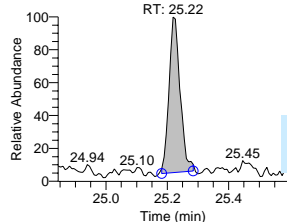


NL: 1.05E4  
m/z= 118.50-119.50 F:  
MS pest68\_water2 00mL\_spike

定量下限値 : 0.00002mg/L  
目標値の1/100 : 0.00003mg/L

### クロルニトロフェン(CNP)

RT: 24.84 - 25.59 SM: 5G

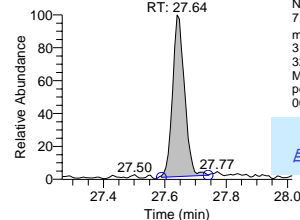


NL: 2.70E3  
m/z= 316.50-317.50 F:  
MS pest68\_water2 00mL\_spike

定量下限値 : 0.0001mg/L  
目標値の1/100 : 0.0000001mg/L

### ピペロホス

RT: 27.26 - 28.01 SM: 5G

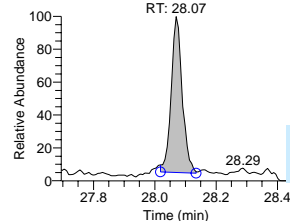


NL: 7.70E3  
m/z= 319.50-320.50 F:  
MS pest68\_water2 00mL\_spike

定量下限値 : 0.00005mg/L  
目標値の1/100 : 0.0000009mg/L

### アニロホス

RT: 27.69 - 28.44 SM: 5G



NL: 9.34E3  
m/z= 225.50-226.50 F:  
MS pest68\_water2 00mL\_spike

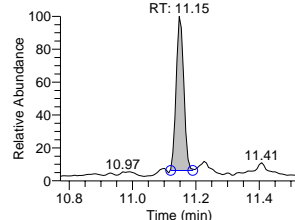
定量下限値 : 0.00005mg/L  
目標値の1/100 : 0.00003mg/L

図4: 上水抽出液に農薬2ppb(上水中で0.00001mg/L)をスパイクしたときのマスプロマトグラム

## 結果：トリクロロホン

注入口での熱分解の影響で、測定が難しいと言われているトリクロロホンについて、定量下限値0.0002mg/Lのさらに1/2である、0.0001mg/L(検液中20ppb)の測定を行ったところ、高感度に測定できました。

RT: 10.77 - 11.52 SM: 5G



NL: 1.25E4  
m/z= 108.50-109.50 F:  
MS pest68\_05

定量下限値 : 0.0002mg/L  
目標値の1/100 : 0.0003mg/L

図5: トリクロロホン0.0001mg/L(標準溶液)のマスプロマトグラム

## 結果：検量線及び再現性

標準溶液1ppb~50ppb(6ポイント)の検量線を引いたときの相関係数と、0.00001mg/Lでn=4測定したときの変動係数を表1に示します。

compounds	R <sup>2</sup>	CV(%)	compounds	R <sup>2</sup>	CV(%)
Dichlorvos	0.9996	5.32	Dimethametryn	0.9998	2.05
Dichlobenil	0.9995	2.55	Methyldymron	0.9992	2.48
Etridiazole	0.9993	4.26	Captan	0.9998	7.09
DEP	0.9970	-	Isofenphos	0.9991	2.44
Chlorneb	0.9999	1.47	Dimepiperate	0.9991	3.04
Isoprocarb	0.9998	0.48	Phenthoate	0.9991	2.91
Molinate	0.9995	2.59	Procyimidon	0.9998	2.00
BPMC	0.9997	1.70	Methidathion	0.9982	1.33
Trifluralin	0.9982	8.43	alpha-Endosulfan	0.9991	3.18
Benfluralin	0.9970	1.86	Napropamide	0.9982	3.89
Pencycuron	0.9997	1.31	Butamifos	0.9951	4.81
Dimethoate	0.9980	5.52	Flutolanil	0.9982	2.20
Simazine	0.9992	3.91	Isoprothiolane	0.9992	2.11
Atrazine	0.9993	2.23	Pretlilachlor	0.9957	3.27
Propyzamide	0.9995	1.44	Buprofezin	0.9993	3.60
Pyroquolon	0.9995	4.95	Isoxathion	0.9900	2.96
Diazinon	0.9993	2.10	beta-Endosulfan	0.9996	5.47
Ethyl-thiomethon	0.9992	2.33	Mepronil	0.9942	3.08
TPN	0.9973	15.8	CNP	0.9986	1.19
Iprobenos	0.9992	3.76	Edifenphos	0.9908	1.89
Bromobutide	0.9989	1.24	Propiconazole-1	0.9996	6.67
Terbucarb	0.9998	0.95	Propiconazole-2	0.9991	3.49
Tochlorfos-methyl	0.9994	2.05	Therilachlor	0.9985	2.19
Simetryne	0.9991	1.44	Pyributicarb	0.9952	1.16
Alachlor	0.9988	3.33	Iprodione	0.9927	2.58
Metaxyl	0.9994	4.48	Pyridafenthion	0.9914	2.31
Dithiopyr	0.9993	2.64	EPN	0.995	3.83
MEP	0.9973	7.68	Piperophos	0.9939	1.46
Esprocarb	0.9993	4.24	Bifenox	0.9962	9.86
Thiobencarb	0.9997	2.79	Anilofos	0.9923	5.26
Malathion	0.9986	5.41	Pyriproxyfen	0.9976	3.40
Fenthion	0.9993	1.11	Mefenacet	0.9966	3.29
Chlorpyrifos	0.9991	1.34	Cafenstrole	0.9974	10.7
Fthalide	0.9997	1.47	Etofenprox	0.9982	2.25
Pendimethalin	0.9965	7.87			

表1: 検量線の相関係数及び変動係数(0.00001mg/L, n=4)

## おわりに

LVI-S200の大量注入口と、Damping Gasを使用して、水道農薬68成分の測定を行ったところ、検量線、再現性とも良好な結果が得られました。また、CNP(目標値の1/100が0.000001mg/L)を除くすべての農薬について、Full Scan測定において、定量下限値及び目標値の1/100を十分に満たすことができました。さらに、高感度化を図ったことで、従来のサンプル量を500mL(もしくは1000mL)から200mLに減らすことができ、前処理の生産性を上げることも可能になりました。今回は、溶出にジクロロメタン、最終溶媒にアセトンとヘキサンの混液を使用しましたが、TPNがアセトン存在下で分解しやすいことや環境中のジクロロメタンの規制があることなどから、使用溶媒については、検討の余地があると思われます。

大量注入装置についてのお問い合わせ先  
株式会社アイスティサイエンス <http://www.aisti.co.jp/>

GCMS06014

サーモフィッシャー  
サイエンティフィック株式会社

C&MS営業本部

横浜本社  
045-453-9197

大阪支店  
06-6863-1551

E-mail  
info-jp@thermo.com

www.thermoelectron.jp  
(日本)  
www.thermofisher.com  
(グローバル)

©2006 Thermo Fisher Scientific Inc. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

Thermo  
SCIENTIFIC