

## GC大量注入法を用いた ゴルフ場農薬分析への応用

雑賀技術研究所

佐々野僚一、権永吉、重藤和明、中西豊

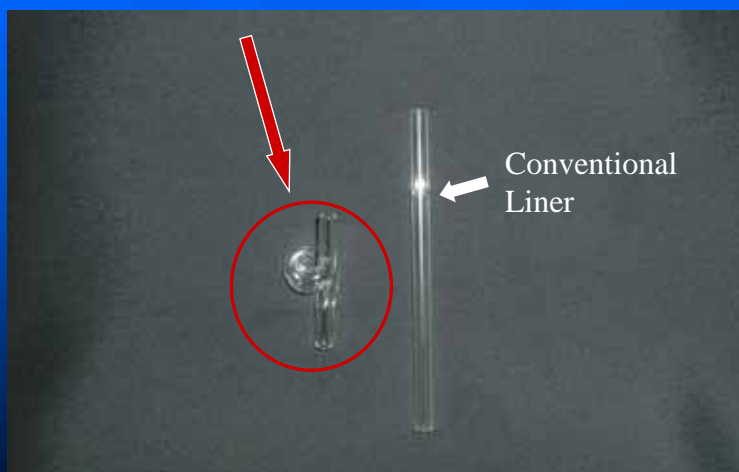
## GC大量注入について

従来の注入法(スプリットレス注入)ではそのライナーの容積から2 $\mu$ lまでしか注入できなかったが、最近、20 $\mu$ l以上の注入を可能とする大量注入法が開発されている。

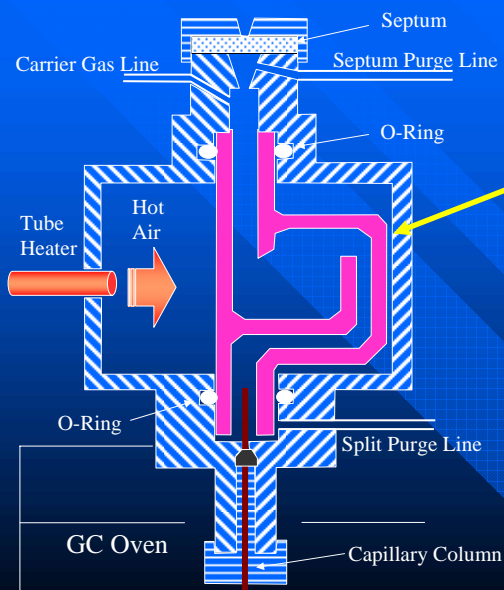
### 大量注入の利点

- 高感度分析が可能
  - ・感度向上(10倍から100倍の感度向上が期待できる)
  - ・SCAN分析(一斉分析、データ信頼性の向上)
- 前処理操作の迅速化および簡易化
  - ・試料量の少量化
  - ・濃縮操作の省略
- ハイフネーション技術のインターフェース
  - ・前処理装置との連結、オンラインGC/MS分析システム(SPE - GC、LC-GC、GPC-GC等)

## “Stomach” Shaped Liner



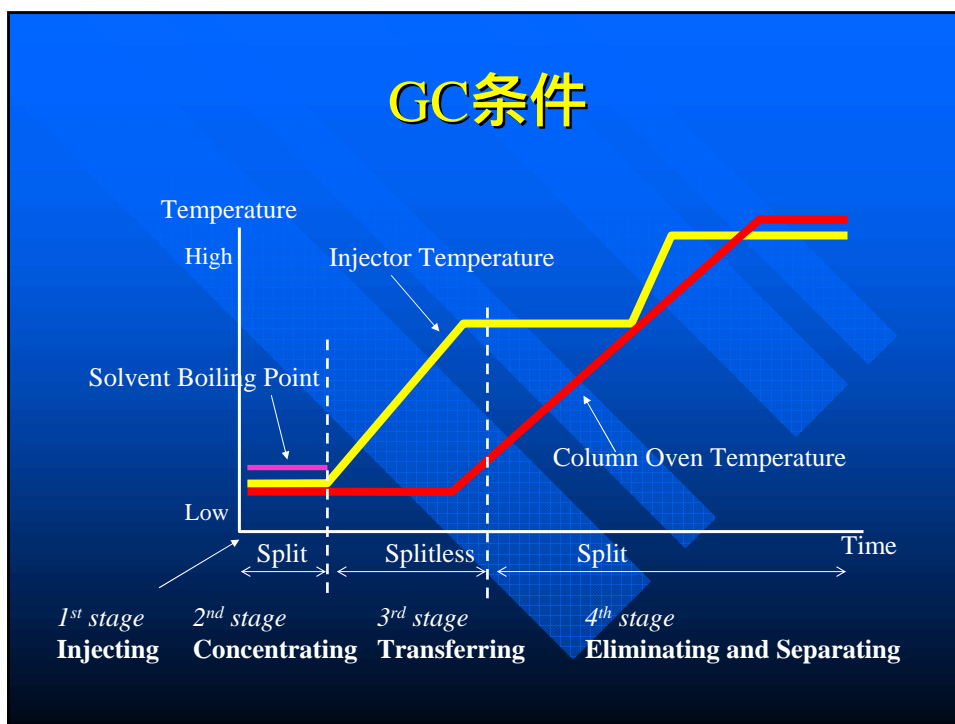
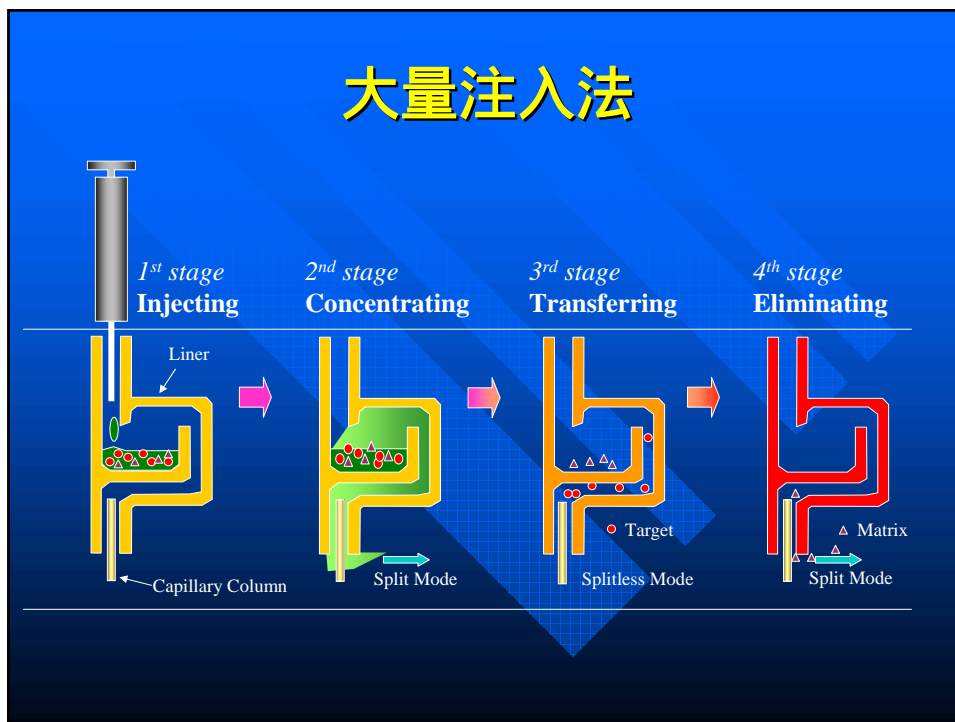
## GC注入口装置



The injection system consisted of a programmed-temperature vaporizing injector with **“stomach” shaped liner.**

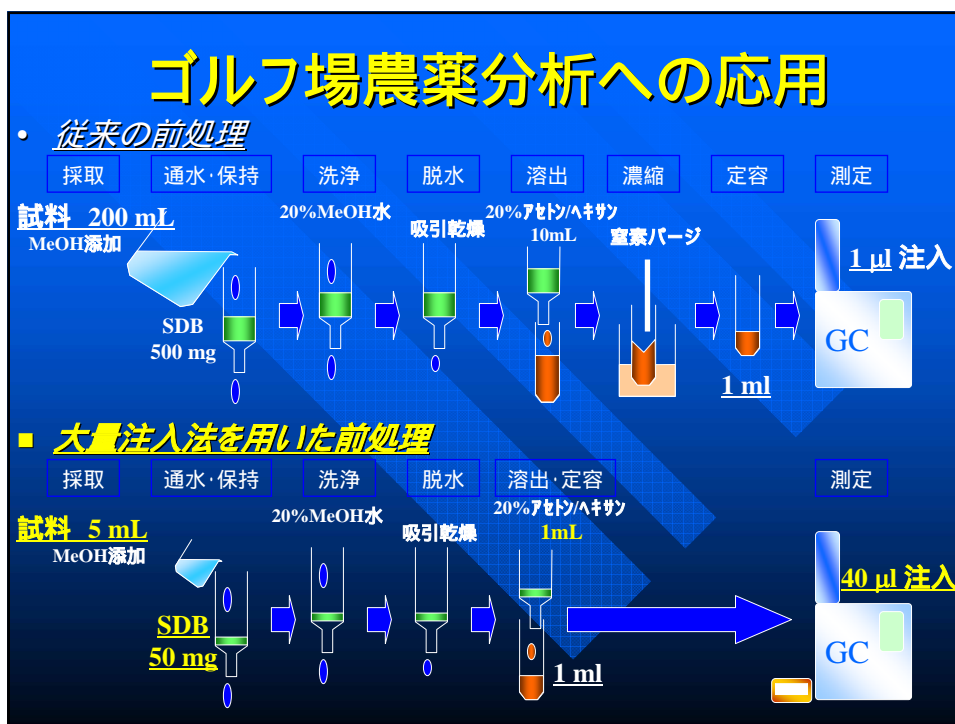
### Multi-Injector

- Split, Splitless Injection
- Cold Split, Cold Splitless
- On-column Injection
- **Large Volume Injection**
- **Derivatizing Injection**
- **Interface of On-Line GC**



## GC/MS条件

Injection Port	LaviStoma (Eminet)
Injection Temp.	69°C-80°C/min-260°C(20min)
Solvent Purge Time	12 sec
GC/MS	QP5050A (Shimadzu)
Pre-column	Silica capillary tube 0.53mm × 0.5m
Column	DB-5MS 0.25mm × 30m, 0.25µm
Oven Temp.	60°C(5min)-15°C/min-210°C-4°C/min-245°C-15°C/min-290°C(3min)
Carrier Gas Press.	20kPa-70kPa(5min)-6kPa/min-130kPa-2kPa/min-147kPa-7kPa/min-170kPa
Detector Temp.	280°C
MS Method	SIM, SCAN;60-500
Splitpurge Flow	150ml/min(7min)-50ml/min
Splitless Time	4 min
Auto Sampler	AOC-20i (Shimadzu)
Syringe	50 µl



## メタノール添加 と回収率

Table 2 Recoveries (%) obtained by adding MeOH to the 5 mL loading purified water with 50 mg SDB

No.	Compound	MeOH (mL)			
		0	1	2	3
1	Etridiazole	105.7	104.6	106.2	104.7
2	Simazine	<b>97.9</b>	<b>96.1</b>	<b>81.6</b>	<b>67.5</b>
3	Diazinon	100.3	97.7	98.8	101.9
4	Propyzamide	109.1	107.2	105.1	105.1
5	TPN	143.1	157.3	150.2	136.6
6	Terbucarb	99.3	96.8	97.1	100.0
7	Tolclofos-methyl	106.3	106.2	105.1	107.7
8	Metalaxyl	<b>92.7</b>	<b>92.2</b>	<b>88.2</b>	<b>80.6</b>
9	Dithiopyl	97.5	101.0	102.0	103.6
10	Fenitrothion	115.6	113.3	112.1	117.6
11	Chlorpyrifos	111.1	114.5	112.6	115.5
12	Pendimethalin	96.2	98.1	99.2	104.6
13	Isophenphos	101.7	103.1	102.9	104.8
14	Methyldymron	80.8	77.4	80.4	58.4
15	Butamifos	100.7	101.2	101.7	108.4
16	Napropamide	100.0	96.9	98.2	99.9
17	Flutolanil	106.7	105.3	103.2	105.3
18	Isoprothiolane	100.6	101.4	99.2	102.2
19	Isoxathion	108.3	110.8	112.0	115.0
20	Mepronil	104.5	103.6	102.3	106.4
21	Pyributhylcarb	94.1	99.8	99.5	105.0
22	Pyridaphenthion	99.2	97.4	99.7	102.1
23	Iprodione	106.8	106.0	104.4	105.7

## 溶出量と回収率

No.	Compound	20% Acetone/Hexane (mL)			
		0.25	0.5	0.75	1
1	Etridiazole	91.8	97.5	103.8	102.5
2	Simazine	61.2	88.8	99.9	99.0
3	Diazinon	90.0	102.1	106.7	105.3
4	Propyzamide	80.5	103.5	108.9	108.2
5	TPN	86.1	112.3	119.8	111.5
6	Terbucarb	84.6	102.1	105.5	105.9
7	Tolclofos-methyl	82.5	102.3	106.0	107.0
8	Metalaxyl	56.5	84.1	97.0	98.2
9	Dithiopyl	91.3	102.3	105.0	106.8
10	Fenitrothion	67.5	110.7	119.8	119.1
11	Chlorpyrifos	93.1	106.8	108.3	109.4
12	Pendimethalin	81.6	98.5	104.6	107.4
13	Isophenphos	87.7	104.1	107.0	107.5
14	Methyldymron	63.4	50.7	45.4	66.0
15	Butamifos	76.3	108.4	113.5	113.5
16	Napropamide	66.2	97.7	106.8	108.0
17	Flutolanil	58.2	99.7	109.6	109.4
18	Isoprothiolane	65.2	99.6	106.5	107.4
19	Isoxathion	71.4	111.2	116.7	116.6
20	Mepronil	60.3	102.9	112.9	112.6
21	Pyributhylcarb	77.2	102.3	108.2	110.1
22	Pyridaphenthion	44.6	83.7	105.3	111.1
23	Iprodione	53.5	95.8	108.4	108.9

## 添加回収率 と再現性

Table 4  
Recoveries and RSDs of  
0.01 mg/L pesticides spiked to water

No.	Compound	Purified water		Waste water
		Rec.	RSD (n=4)	Rec.
1	Etridiazole	98.1	1.4	80.8
2	Simazine	99.4	1.1	94.9
3	Diazinon	102.8	2.5	110.4
4	Propyzamide	103.0	1.7	96.5
5	TPN	92.2	3.2	31.6
6	Terbucarb	104.8	1.7	111.9
7	Tolclofos-methyl	100.5	1.4	94.1
8	Metalaxyl	96.3	1.1	86.9
9	Dithiopyl	101.2	1.8	103.2
10	Fenitrothion	109.9	3.5	96.9
11	Chlorpyrifos	98.3	2.4	88.5
12	Pendimethalin	101.2	2.4	103.7
13	Isophenphos	101.6	2.0	101.4
14	Methyldymron	80.2	13.1	36.5
15	Butamifos	105.0	2.8	115.8
16	Napropamide	104.2	1.8	107.1
17	Flutolanil	103.7	2.4	103.6
18	Isoprothiolane	105.1	2.3	107.2
19	Isoxathion	109.5	4.4	82.0
20	Mepronil	105.4	3.0	108.5
21	Pyributhylcarb	100.4	2.8	103.5
22	Pyridaphenthion	102.3	0.8	101.8
23	Iprodione	103.1	1.8	94.7

## クロマトグラム

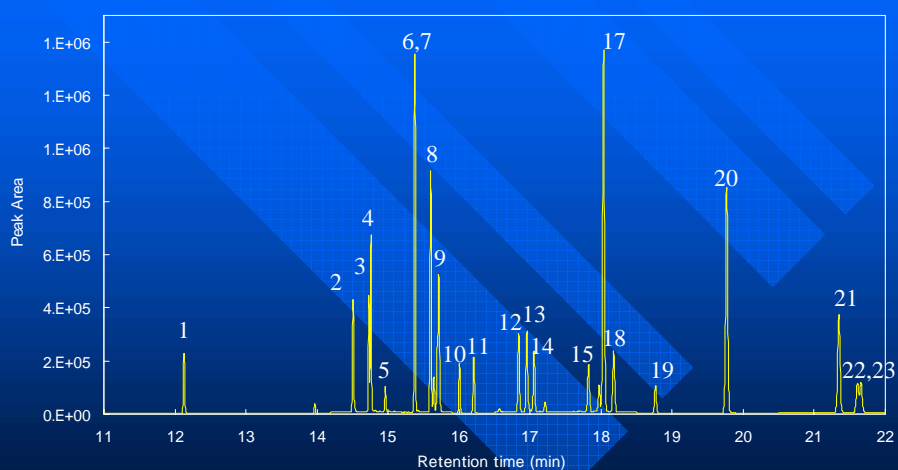
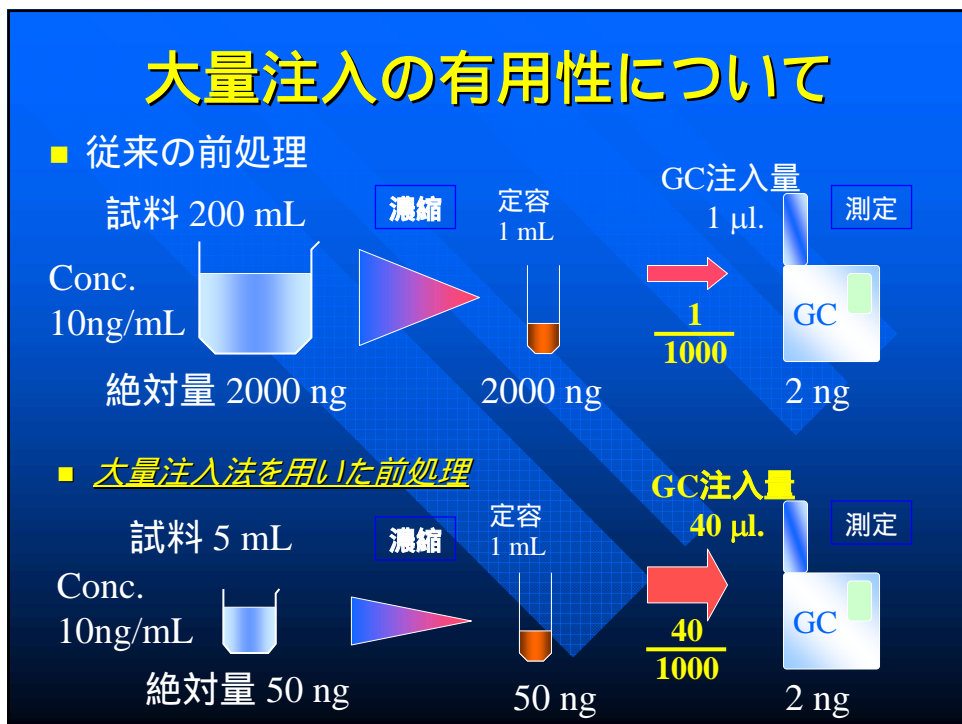
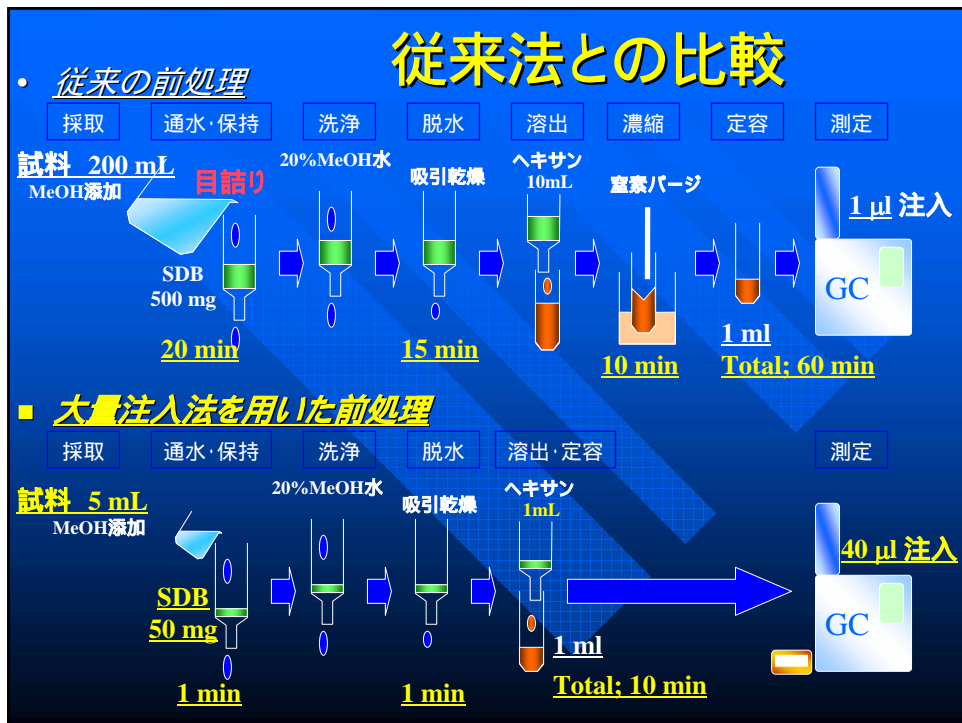


Fig. 3 GC/MS total ion chromatogram of  
0.01 mg/L pesticides spiked to waste water



## まとめ

- 大量注入法を用いることで試料量の少量化が可能となった。
- 窒素パージなどによる濃縮工程を省くことができた。
- 全体を通して、通常1時間かかる前処理が10分程で終了できた。
- 大量注入法を用いることで前処理の迅速化および簡易化が可能となった

## Interface of On-Line GC

