

## 胃袋型インサートを用いた GC 大量注入による水中農薬分析への応用 -大量注入による汚れへの影響-

谷澤 春奈、佐々野 僚一 (株式会社アイスティサイエンス)

【はじめに】平成 16 年度より水道法が改定され、農薬に関しては 101 種類が水質管理項目となっている。このような背景のもと一斉分析の迅速化と高感度分析が必要とされる中で、特に、測定の定量下限値が目標値の 100 分の 1 までという低濃度での分析が要求されている。演者らはこれまで大量注入法を用いた分析法により、前処理操作が迅速および簡易となり、さらに高感度分析が可能となることを報告してきた。しかしながら大量注入を用いた場合、夾雑物も分析対象物質と同様に大量に GC/MS へ導入されるため、インサートの汚れやその汚れによる分析対象物質への影響が懸念されている。そこで、本研究では、実試料を用いて、大量注入を用いた本分析法による 200 回分析後の汚れの影響を調べたので報告する。

【実験】装置；GC 大量注入法は胃袋型インサートを備えた PTV 注入装置 (アイスティサイエンス社製) を用いた。GC/MS は Jms-Q1000GC (日本電子社製) 注入には 100  $\mu$ L のシリンジを備えた既存のオートサンプラー 7863B (Agilent 社製) を用いた。分離カラムは ENV-5MS, 0.25mmID  $\times$  30m, df:0.25  $\mu$ m (関東化学社製) を用いた。

農薬標準品；農薬標準品は水道法 GC/MS 対象農薬 70 種 (残集農薬試験用農薬混合標準液 46) (関東化学社製) を用いた。

前処理法；前処理法を図 2. に示す。試験水 50mL にメタノール 2.5mL (5%メタノール) を加え、よく混合後、SAIKA-SPE PLS-3 (20mg) (アイスティサイエンス社製, 充填剤: GLScience 社製) に通水した。試料を通水後、5%メタノール 2mL で試料を入れた容器を洗浄し、洗液として上記固相ミニカラムに通水した。その後、3 分間吸引乾燥を行い、水分を除去し、アセトン:ヘキサン(3:7)1mL で溶出後、0.2%ポリエチレングリコール(300)/アセトン溶液を 5  $\mu$ L 添加し 1mL に定容し、試験溶液とした。大量注入装置を用いて GC/MS にその試験溶液を 50  $\mu$ L 注入し、測定を行った。

実験方法；試験水に井戸水を用いて、本法に従い前処理を行い、その試験溶液を 200 回連続して分析した。また、その 200 回分析の直後に標準溶液の測定を行い、その後、新しいインサートに交換して、同じ標準溶液で測定を行い、インサートの汚れによる分析対象物質への影響を調べた。

【結果と考察】従来法と本法を比較すると、従来法は 500mL の試料を 1mL まで濃縮し、その内の 1  $\mu$ L を GC/MS へ注入している。これを濃縮する前の試料量で換算すると 0.5mL 分を GC/MS へ注入していることになる。一方、本法では 50mL の試料を 1mL まで濃縮し、その 50  $\mu$ L を GC/MS へ注入している。同様に濃縮する前の試料量で換算すると 2.5mL 分を GC/MS へ注入していることになる。よって、試料量が 1/10 になることで前処理が迅速化・簡易化し、しかも GC/MS への絶対注入量が増加しているため従来法より 5 倍感度が向上していることになる。実際に試料中濃度 0.0001mg/L (0.1ppb) での添加回収試験を行ったところ、良好な結果を得ることができた。

### 大量注入による汚れの影響確認

初めに、添加回収試験を行った時の定量解析における夾雑物の影響を調べた。適切な定量イオンを選定することで、ほとんどの農薬において、定量ピークおよびベースラインへの夾雑物の影響は見られず、大量注入による感度向上が確認できた。

また、実試料の 200 回連続分析後のピーク形状は比較的きれいで、インサートや分離カラムへの汚れによる大きな影響も見受けられなかった。次に実試料を用いて 200 回分析直後の標準溶液の分析と新しいインサートに交換した直後の同じ標準溶液の分析を行い、インサートの汚れによるピーク面積値への影響を調べた。その結果を表 1 に示す。今回の実験では Chlorothalonil や Methyl-daimuron、Captan、Edifenphos、Endosulfan sulfate、Anilofos 等の分解しやすい農薬がインサートの汚れにより影響を受けていることがわかった。この汚れによる影響については分析の合間に検量線を引きなおすことで解決できると思われる。次回は河川水など比較的汚い試料を用いて従来の注入法との比較実験を行う予定である。



図 1 胃袋型インサート (左)  
従来のインサート (右)

試料水 50mL  
| メタノール 2.5mL  
固相PLS-3(20mg):保持  
| 洗液;5%メタノール水  
| 吸引乾燥;3min  
| 溶出;アセトン:ヘキサン(3:7) 1mL  
| 0.2%ポリエチレングリコール(300)/アセトン 5 $\mu$ L  
定容(1mL)  
|  
GC/MS測定 (50 $\mu$ L注入)

図 2.前処理フロー

表 1. 実試料 200 回連続分析直後と新しいインサート交換直後の標準溶液分析の面積比

農薬名	面積比	農薬名	面積比	農薬名	面積比
Dichlorvos	0.83	Alachlor	1.12	Flutolanil	1.00
Dichlobenil	1.03	Toriclophos- methyl	1.08	Pretilachlor	1.00
Etridiazol	1.11	Dithiopyr	1.12	Isoprothiolane	1.00
Chloronebe	1.23	Metalaxyl	1.03	Buprofezin	1.00
Isoprocabe	1.06	Symetryne	0.97	Isoxathion	0.81
Molinate	1.20	Phenitrothion	0.99	Endosulfan-2	0.96
Fenobucarb	1.07	Malathion	1.08	Mepronil	0.95
Trifluralin	1.23	Esprocarb	1.22	Chlornitrofen	0.97
Benfluralin	1.20	Chlorpyrifos	1.17	Edifenphos	0.68
Pencycuron	0.91	Thiobencarb	1.14	Endosulfan sulfate	0.41
Dimethoate	0.81	Fenthion	1.04	Thenylchlor	0.89
Simazine	1.05	Isofenphos-oxon	1.20	Pyributicarb	0.96
Diazoxon	1.11	Phthalide	1.02	Pyridafenthion	1.07
Atrazine	1.04	Pendimethalin	1.09	Iprodione	0.92
Diazinone	1.15	Isofenphos	1.20	Piperophos	0.94
Propyzamide	1.02	Dimethametryn	0.98	EPN	1.59
Pyroquilon	0.98	Methyl-daimuron	0.54	Anilofos	0.63
Disulfoton	1.21	Phenthoate	0.95	Bifenox	1.06
Chlorothalonil	0.17	Dimepiperate	1.06	Pyriproxyfen	0.94
Iprobenfos	1.09	Captan	0.65	Mefenacet	0.91
Terbucarb	1.09	Methidathion	0.77	Cafenstrole	0.96
Toriclophos-methyl oxon	0.94	Butamifos	1.05	Etofenprox	0.92
Fenitrooxon	0.75	Endosulfan-1	1.10		
Bromobutide	1.08	Napropamid	1.00		

\*標準溶液 5ppb 面積比:(200回連続分析直後の面積値) / (新しいインサート交換直後の面積値)