


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

株式会社アイスティサイエンス  
谷澤春奈 佐々野僚一

AISTI SCIENCE



第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

## 目的

- 大量注入による高感度分析  
目標値の1/100における感度確保
- 大量注入による前処理のスケールダウン  
試料の少量化による前処理の簡易・迅速化
- 大量注入による汚れの影響確認  
200回連続分析後の標準試料測定により確認

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

大量注入法について

## インサート比較

胃袋型インサート

従来のインサート

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

大量注入法について

## 胃袋型インサートを用いた大量注入工程

1st Stage  
注入

2nd Stage  
濃縮

スプリットモード

3rd Stage  
導入

スプリットレスモード

4th Stage  
除去

スプリットモード

● 目的物質

▲ 夾雑物

1<sup>st</sup> 注入口温度を溶媒沸点よりも低めに設定した状態で試料を注入し、液体状態でインサート内に保持。

2<sup>nd</sup> スプリットモードで揮発してくる溶媒蒸気を排出し、インサート内で試料を濃縮する。

3<sup>rd</sup> スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を分離カラムに導入し、分析を行う。

4<sup>th</sup> スプリットモードにし、インサート内に残存している高沸点夾雑物を除去。

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

## 前処理フロー

前処理時間: 10分/1検体, 20分/4検体

試料水 50mL  
     メタノール 2.5mL (試料に対して5%相当)

固相PLS-3 (20mg): 保持

    洗浄; 5%メタノール水 2mL  
     吸引乾燥; 3分  
     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)

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

## 前処理のスケールダウン

**従来の前処理**

採取 → 通水・保持 → 脱水 → 溶出 → 濃縮 → 定容 → 測定

試料 500 mL (40分) → SDB 500 mg (30分) → 吸引乾燥 → ジクロロメタン 3 mL → 窒素パージ 1 mL → 1 mL → GC (1 $\mu$ L注入) → 所要時間 80分

**大量注入法を用いた前処理**

採取 → 通水・保持 → 脱水 → 溶出・定容 → 測定

試料 50 mL (4分) → PLS3 20 mg (3分) → 吸引乾燥 → アセトン/ヘキサン(3/7) 1mL → 1 mLに定容 → GC (50 $\mu$ L注入) → 所要時間 10分

5倍感度UPで  
前処理時間が1/10に!!

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

## 分析条件

---

<b>PTV Injector</b>	<b>LVI-S200 (AISTI Science) : Stomach Insert</b>
Injectoin Temp.	70 (0.3min)-120 /min-240 (0.5min)-50 /min-280 (35min)
Solvent Purge Time	0.55min
<b>Auto Injector</b>	<b>Agilent7863B : 100 μ L syringe</b>
Injection Volume	50 μ L
<b>GC</b>	<b>Agilent 6890N</b>
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm × 0.3m
Column	<b>MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d. × 30m, df0.25 μ m</b>
Column Oven Temp.	60 (4min)-20 /min-160 -5 /min-220 -3 /min-240 - 10 /min-300 (8min)
Splitpurge Flow	50mL/min(6min)-20mL/min
Splitless Time	4min
<b>MS</b>	<b>Jms-Q1000GC (JEOL)</b>
Detector Temp.	280
MS Method	<b>SCAN : 50-450      SIM : some of pesticides</b>

---

AISTI SCIENCE

第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

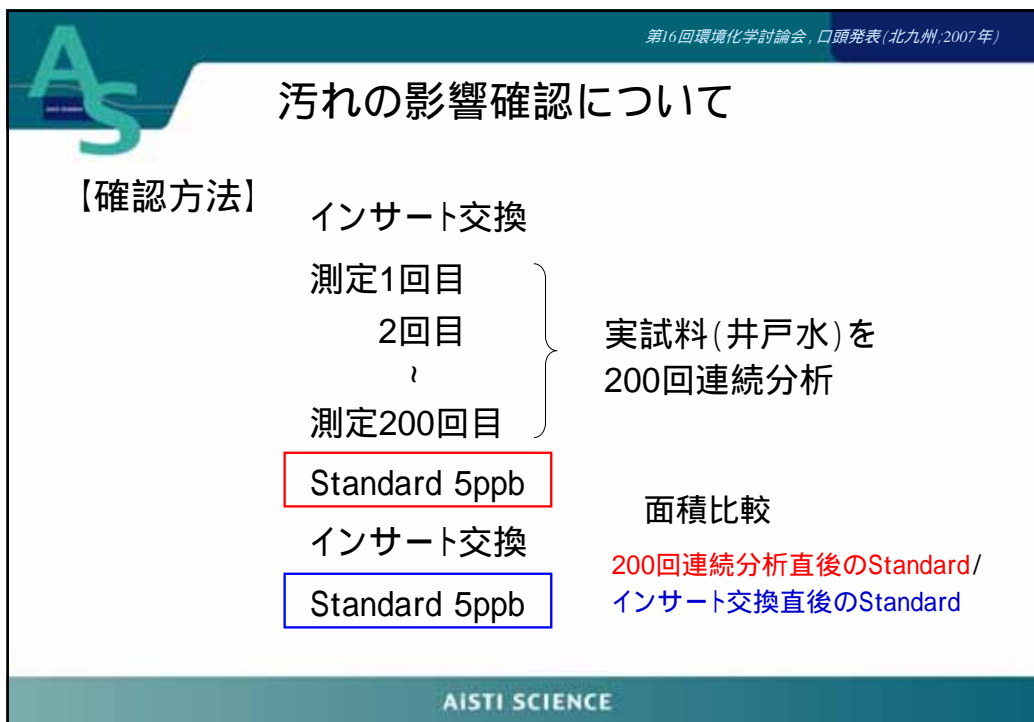
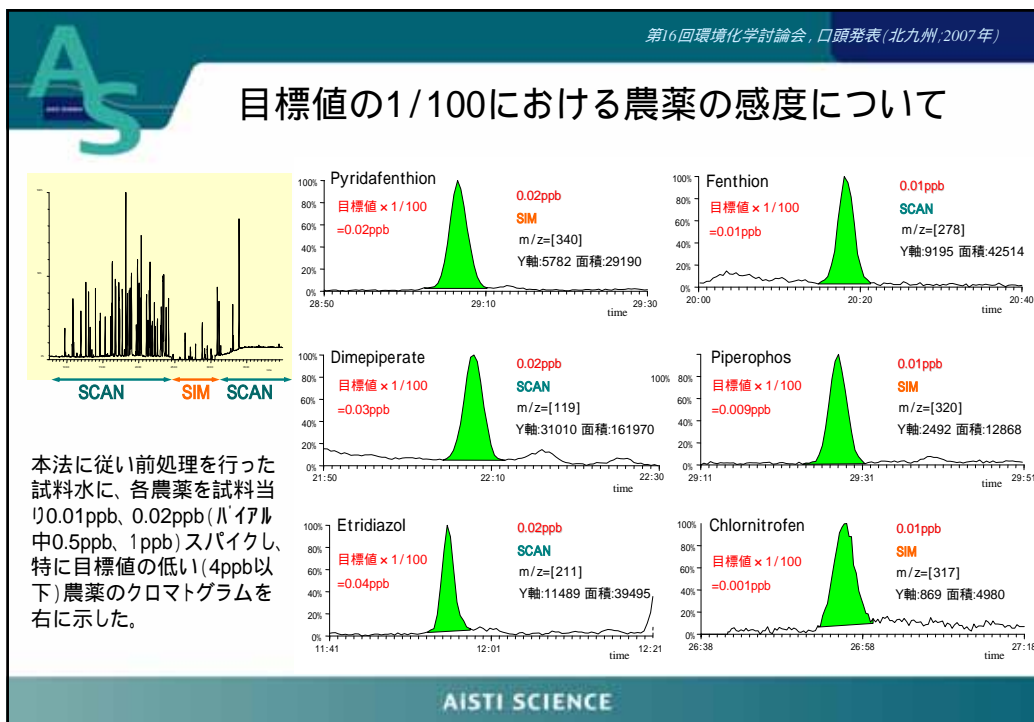
## 添加回収試験 (ミネラルウォーター ; 0.1ppb)

(% , n=4)

農薬名	回収率	RSD	農薬名	回収率	RSD	農薬名	回収率	RSD
Dichlorvos	70.7	6.2	Alachlor	96.0	7.8	Flutolanil	93.3	6.7
Dichlobenil	105.4	4.5	Toriclophos- methyl	100.3	3.2	Pretilachlor	88.0	11.1
Etridiazol	101.1	5.6	Dithiopyr	99.0	2.2	Isoprothiolane	89.3	9.3
Chloronebe	101.4	3.5	Metalaxyl	87.7	7.0	Buprofezin	92.2	6.0
Isoprocarbe	103.6	2.3	Symetryne	97.8	5.1	Isoxathion	87.0	6.8
Molinate	109.9	1.3	Phenitrothion	80.5	6.4	Endosulfan-2	92.5	4.1
Fenobucarb	106.4	2.1	Malathion	83.8	7.0	Mepronil	96.1	8.0
Trifluralin	75.3	4.8	Esprocarb	83.7	9.1	Chlornitrofen	97.5	4.2
Benfluralin	77.9	3.1	Chlorpyrifos	85.9	2.6	Edifenphos	89.7	6.0
Pencycuron	93.0	3.1	Thiobencarb	88.5	6.2	Endosulfan sulfate	109.9	7.1
Dimethoate	85.0	6.8	Fenthion	81.9	6.4	Thenylchlor	84.2	8.4
Simazine	100.9	5.2	Isofenphos-oxon	73.1	14.2	Pyributicarb	95.2	3.5
Diazoxon	91.2	8.8	Phthalide	107.0	2.6	Pyridafenthion	96.9	9.9
Atrazine	103.6	4.4	Pendimethalin	92.1	7.3	Iprodione	82.5	9.7
Diazinone	98.6	4.2	Isofenphos	87.0	8.4	Piperophos	85.0	10.0
Propyzamide	106.0	2.0	Dimethametryn	96.6	3.7	EPN	99.2	7.0
Pyroquilon	97.1	3.0	Methyl-daimuron	110.8	6.4	Anilofos	91.3	7.0
Disulfoton	58.8	9.8	Phenthoate	58.9	15.9	Bifenox	108.9	7.3
Chlorothalonil	24.0	33.7	Dimepiperate	79.8	12.3	Pyriproxyfen	100.5	5.7
Iprobenfos	79.8	14.0	Captan	63.7	4.3	Mefenacet	89.1	11.8
Terbucarb	102.3	3.5	Methodathion	94.7	8.7	Cafenstrole	101.5	5.6
Toriclophos-methyl oxon	98.8	5.2	Butamifos	82.9	7.8	Etofenprox	63.8	7.6
Fenitrooxon	92.0	6.5	Endosulfan-1	98.5	4.3			
Bromobutide	102.4	3.5	Napropamid	96.9	6.9			

\*各農薬を 試料中濃度 0.0001mg/L(0.1ppb) になるようにミネラルウォーターに添加し、本法に従い分析を行った。

AISTI SCIENCE



第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

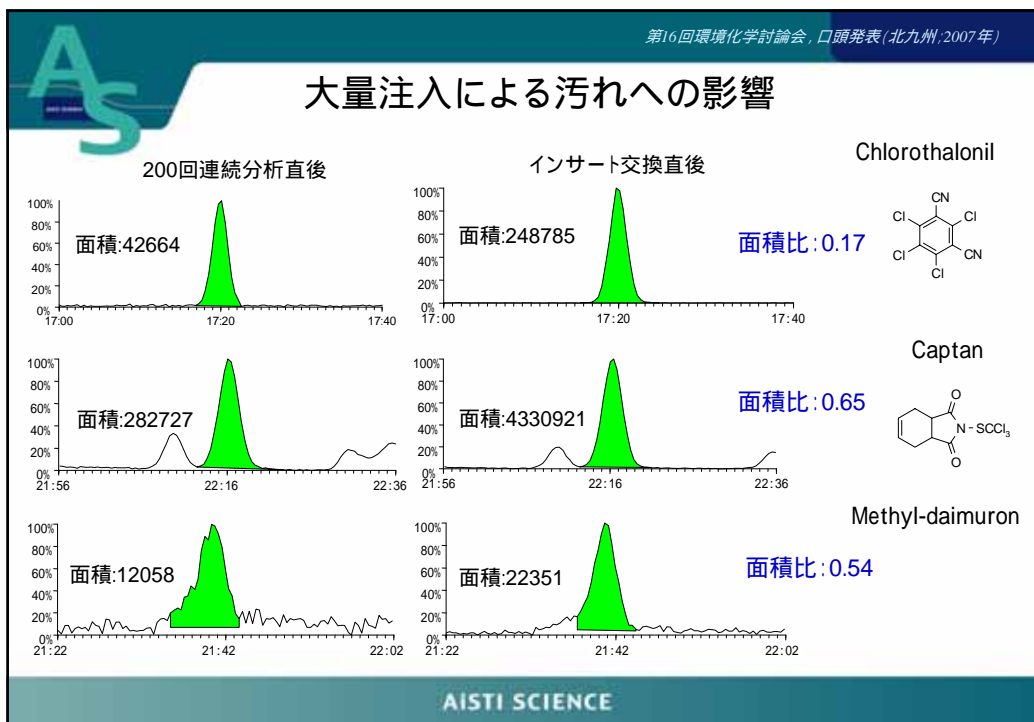
### 大量注入による汚れへの影響

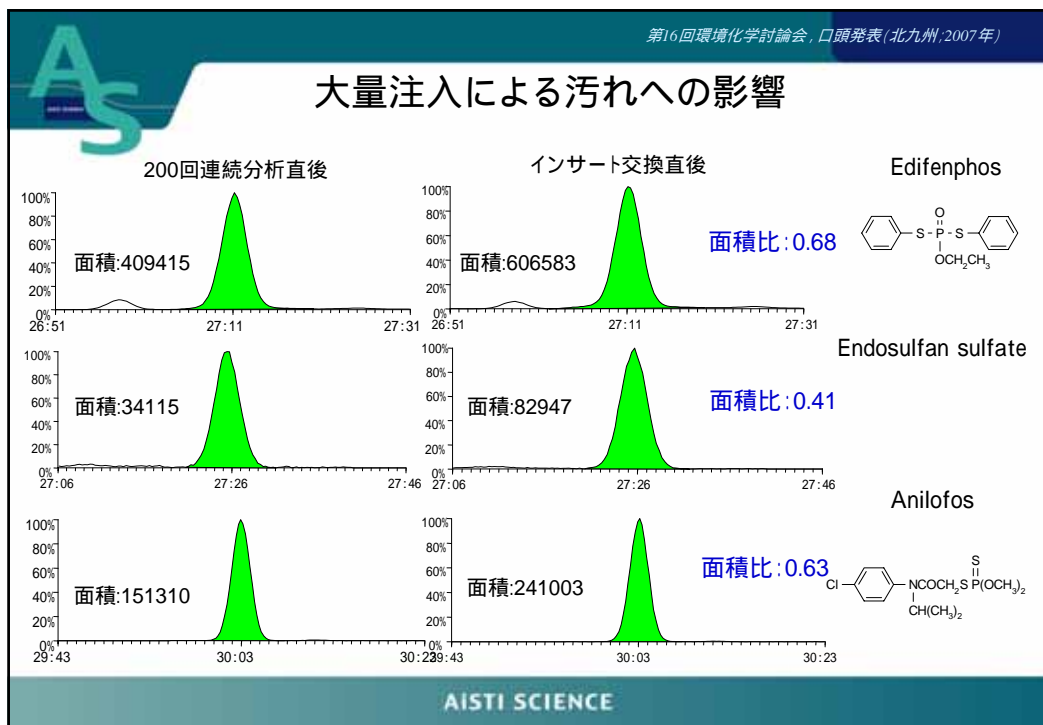
井戸水200回連続分析直後と新しいインサートに交換直後の標準溶液分析の面積比

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
Isoprocarbe	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
Terbutcarb	1.09	Methodathion	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)

AISTI SCIENCE





第16回環境化学討論会, 口頭発表(北九州, 2007年)

## まとめ

大量注入を用いることにより、

- 試料中0.0001mg/L (0.1ppb)の低濃度における添加回収率は、分解性の高いChlorthalonil等の5成分を除き、75成分中70成分で70～120%以内でRSDもほぼ10%未満と良好な結果が得られた。
- Chlornitrofen (目標値0.0001mg/L)を除くすべての成分について、目標値の1/100における測定が可能であった。
- 前処理操作のスケールダウンが図れ、前処理時間は1検体でわずか10分、4検体でも20分という短時間での分析が可能となった。
- 大量注入による汚れの影響を確認した結果、ChlorthalonilやCaptan等の一部の農薬がインサートの汚れにより、分解または吸着の影響を受けていることがわかった。面積値は低下したがピーク形状は比較的良好であるため、対策として、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。

AISTI SCIENCE