

自動前処理装置および GC 大量注入法を用いた水中農薬分析の検討

○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】 環境水中の農薬分析においては水質管理目標設定項目に定められ迅速分析が求められると共に、測定の定量下限値が目標値の 1/100 までという低濃度での分析が要求されている。これまで、GC 大量注入法を用いることで前処理の迅速化と高感度分析を可能にしてきたが、今回はさらに前処理の自動化を検討することで、迅速分析に加え、分析精度の向上や省力化を試みたので報告する。

【方法】

装置；

自動前処理装置：水中農薬分析用自動前処理装置 AQUA- α 100 (アイスティ社製) を用いた。
注入口：胃袋型インサートを備えた GC 大量注入口装置 LVI-S200 (アイスティ社製) を GC/MS に搭載した。

GC/MS：Jms-Q1000GC (日本電子社製)、オートサンプラーには多機能オートサンプラー CombiPAL (AMR 社製) を用いた。

固相ミニカートリッジ；SAIKA-SPE PBX-20mg ポリマー系コンビネーションカラム (アイスティ社製)

標準品；残留農薬試験用農薬混合標準液 59 (水質分析 GC-MS 対象 75 種：関東化学社製)

前処理法；

自動前処理装置を用いた前処理法を Fig.1 に示す。試料水 50mL を SAIKA-SPE PBX (20mg) に通水後、洗液として超純水 3mL を上記固相ミニカラムに通水した。窒素ガスで 5 分間乾燥し水分を除去後、アセトン/ヘキサン(3/7)1mL で溶出し、1%ポリエチレングリコール(300)/アセトン溶液を 2 μ L 添加後、1mL に定容 (50 倍濃縮) し試験溶液とした。前処理時間は、2 検体約 15 分で、測定は大量注入口装置を用いて 25 μ L 注入し GC/MS 測定を行った。

コンディショニング

アセトン/ヘキサン(3/7) 2mL → アセトン 3mL → 水 2mL

試料水 50mL

10mL × 5回

固相SAIKA-SPE PBX (20mg)*1:保持

*1 PBX;ポリマー系コンビネーションカラム

洗液: 水 3mL

乾燥

窒素ガス: 5分間

溶出

アセトン/ヘキサン(3/7) 1mL

1%ポリエチレングリコール(300) 2 μ L

定容(1mL)

アセトン/ヘキサン(3/7)で1mLに定容 (50倍濃縮サンプル)

GC/MS測定 (25 μ L注入)

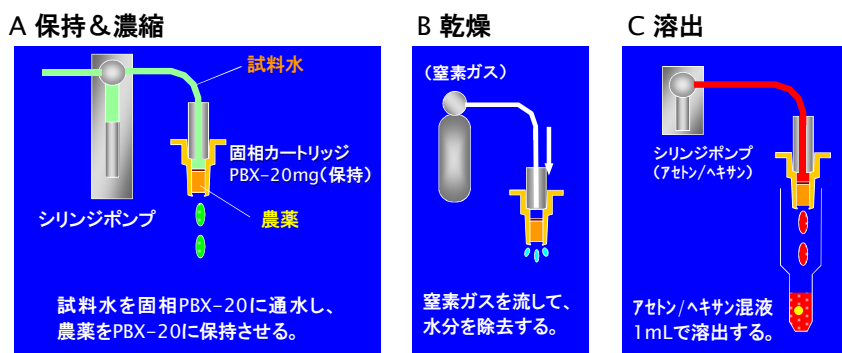
Fig.1 Scheme of sample preparation using automatic pre-treatment system

Analysis of pesticides in water using Automatic pre-treatment system and GC/MS Large volume injection.

Haruna Tanizawa, Ryoichi Sasano (AiSTI science co.) Assort kuroda 2F, 120-6, Kuroda wakayama-city wakayama Japan

Tel.073-475-0033, Fax.073-497-5011, e-mail:tanizawa@aisti.co.jp

自動前処理工程 ; 前処理時間約 15 分/2 検体



機器測定条件 ; GC/MS の測定条件を Table1 に示す。

PTV Injector	LVI-S200 (AiSTI Science) : Stomach Insert
Injectoin Temp.	70°C(0.3min)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C(38min)
Auto Injector	Combi PAL (AMR) : 25 μ L syringe
Injection Volume	25 μ L
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm \times 0.3m
Column	MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d. \times 30m, df0.25 μ m
Column Oven Temp.	60°C (4min) -20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C (5min)
Splitpurge	150mL/min(0.25min)-0mL/min(3.75min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS	JMS-K9 (JEOL)
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN : 70-425

Table.1 Condition of GC/MS

【結果と考察】

(1) 大量注入法による前処理操作の迅速化

通常の 1~2 μ L の注入量で、目標値の 1/100 までという非常に低濃度の定量下限値を満たす分析を行うためには、前処理で試料を 500 倍以上濃縮する必要があり、どうしても前処理操作に 1 時間以上の時間を要する。しかし、大量注入法を用い GC/MS \rightarrow 25 μ L 注入すると、感度を大幅に上げることができる。つまり、GC/MS で感度が 10 倍以上上がり、前処理で 500 倍もの濃縮をする必要がなくなるため、試料量を少量化し前処理操作のスケールダウンを図った。試料採取量を 500mL からその 1/10 である 50mL に少量化することで、その後の前処理操作が全体的に早くて簡便になる。固相への試料負荷量が減ることによる固相充填量の少量化 (500mg \rightarrow 20mg)、固相への試料通水時間の短縮化 (約 40 分 \rightarrow 約 3 分)、固相乾燥時間の短縮化 (30 分 \rightarrow 5 分)、溶出量の少量化 (3mL \rightarrow 1mL)、エバポレーターや窒素パージによる濃縮操作の省略などである。結果的に全体を通して 1 時間以上かかっていた操作が、約 15 分/2 検体で処理することが可能になった。

(2) 自動化装置を用いた添加回収試験

精製水に試料中濃度 0.001mg/L (1ppb) になるように農薬を添加し、Fig.1 に従い添加回収試験を行った (n=5)。分解性の高い Chlorothalonil 以外の農薬はすべて RSD が約 5%未満と良好な再現性が得られ、自動化の利点を確認できた。また回収率も 8 割以上の農薬で 70~120%と良好な結果が得られた。低回収率であった農薬は、Etofenprox や Pyriproxyfen などの LogPow \geq 5 の低極性農薬であり、原因として試料水への溶解度が下がり、ラインへ吸着を起こしているのではないかと考えられた。対策として、試料水にメタノールなどの溶媒を添加することで改善できるのではないかと考えており、今後検討していく予定である。

【参考文献】

(1)谷澤ら, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 616-617(2007)