



LVI-S200  
For Gas Chromatography

# GC大量注入法を用いた水中農薬分析への応用

## はじめに

平成16年度より水道法が改定され、農業に関しては101種類が水質管理項目となっています。一斉分析の迅速化と高感度分析がますます必要とされる中で、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ます。今回は、大量注入法を用いることによる高感度分析と、試料量の少量化に伴う前処理操作の迅速かつ簡便化を目的とし、101項目中GC/MS対象農薬70項目について、胃袋型インサートを用いたGC大量注入法により試料中濃度0.0001mg/L (0.1ppb)の低濃度での分析を検討したので報告致します。

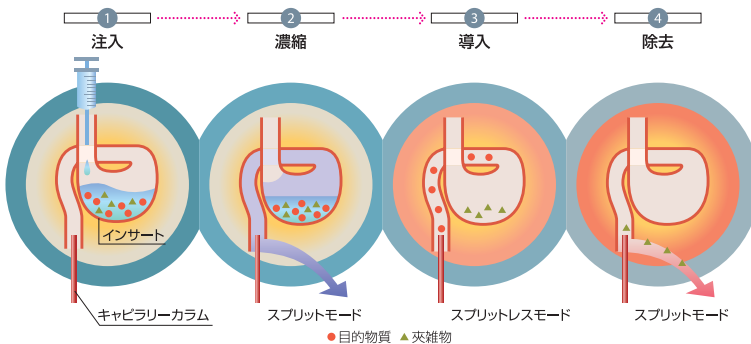
## 結果と考察

### 【前処理方法】

今回、大量注入法によりGC/MSへ50 $\mu$ l注入することから、試料量を少量化し前処理操作のスケールダウンを図りました。水質管理目標設定項目の検査方法(平成15年10月10日健水発第1010001号)と比較して、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格段に早く簡便になります。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4分)、固相乾燥

時間の短縮化(30分以上 $\rightarrow$ 3分)、溶出溶媒の変更(ジクロロメタン $\rightarrow$ アセトン/ヘキサン(3/7))と溶出量の少量化(3mL $\rightarrow$ 1mL)、窒素パージ等濃縮操作の省略などが挙げられます。結果的に、全体を通して1時間以上かかっていた操作が10分程度で終了することが可能になりました。

## 胃袋型インサートを用いた大量注入工程



インサート内で試料溶媒が突沸をおこさないように、注入口温度を溶媒沸点より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。

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。

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。

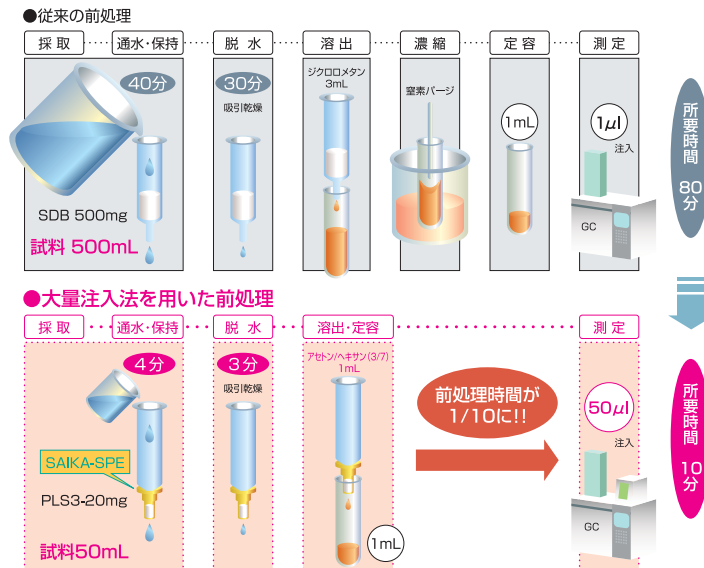
スプリットモードにし、インサートに残存している夾雑物を除去。

## 農薬標準品

水道法GC/MS対象農薬70種  
残留農薬試験用農薬混合標準液46  
(関東化学株式会社)

## 前処理フロー

- 試料水 50mL
- メタノール 2.5mL
- 固相PLS-3 (20mg) : 保持
- 洗浄: 5%メタノール水 2mL
  - 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)



### Key Words

大量注入法  
水中農薬  
GC/MS  
水道法  
固相抽出法

### Author

株式会社アイスティサイエンス  
技術営業部

## AiSTI SCIENCE

### Product

GC大量注入装置  
LVI-S200  
固相カートリッジ  
SAIKA-SPE PLS3-20

## 結果と考察

### 【添加回収試験】

市販のミネラルウォーターに0.0001mg/L (0.1ppb)になるように農薬を添加し、前処理フローに従い分析を行った結果をTable 1に示しました。分解性の高いChlorothalonilは回収率が低くRSDも20%以上であり、同様にDisulfotonやCaptanもやや低回収率でしたが、それ以外の農薬においては回収率、RSD共に良好な結果が得られました。また試料に少量のメタノールを加えたことで、低極性農薬であるEtofenprox (LogPow=7.05) と高極性農薬であるDimethoate (LogPow=0.704) も60%以上の回収率を得ることができました。

## まとめ

今回、水中農薬分析にGC大量注入法を用いたことで、試料中0.0001mg/Lの低濃度分析が十分可能になり、定量下限値もCNPを除くすべての農薬について目標値の1/100を満たすことができました。従来の検査方法と比べて2.5~5倍の感度UPが可能になり、また前処理操作は1検体でわずか10分、4検体でも20分という短時間で行うことができ、水中農薬分析に大量注入法を用いることは有効であると思われます。

## 分析条件

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

### Reference

谷澤, 佐々野;  
第16回環境化学討論会  
講演要旨集

Table 1. Recovery and Reproducibility of pesticides added to mineral water (% , n=4)

Pesticides	Recovery	RSD	Pesticides	Recovery	RSD	Pesticides	Recovery	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	Metaxyl	87.7	7.0	Buprofezin	92.2	6.0
Isoprocabe	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	Chlormitrofen	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	Methidathion	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			

\*Sample were spiked at 0.0001mg/L(0.1ppb) of each pesticide.

株式会社 アイスティサイエンス

〒640-8341  
和歌山市黒田75-2  
TEL. (073) 475-0033  
FAX. (073) 474-0862

[www.aisti.co.jp](http://www.aisti.co.jp)

