

GC 大量注入法を用いた水中農薬分析への応用

佐々野僚一、中西 豊 ((財) 雑賀技術研究所)

【はじめに】近年、いくつかの GC 大量注入技術とその大量注入法を用いた分析手法が報告されており、その有用性が検討されている。本研究では、試料量の少量化による前処理方法の迅速化および簡易化を目的として、胃袋型インサートを用いた GC 大量注入法による水中農薬分析への応用を試みたので報告する。

【実験方法】装置；GC 大量注入法は胃袋型インサートを取り付けた PTV 注入装置(エミネット社製、Fig.1)を用いた。GC/MS は QP5050A (島津社製) 注入には 50 μ L のシリンジを備えた既存のオートサンプラー-AOC20i (島津社製) を用いた。

分析方法；農薬は、上水試験法で基準値が定められたものを主に 72 成分を選定した。

分析手法を Fig.2 に示す。採取してきた水 20mL を SDB 固相(PLS-2, ジーエルサイエンス社製、20mg) カートリッジに通水する。通水終了後、約 3 分間吸引乾燥させ残水を除去する。その後、20%メトanol 1mL で溶出し、GL-SPE 濃縮管で定容し、これを試験溶液とした。そして、GC/MS へ 25 μ L 注入し測定した。従来の溶出にはジクロロメタンが用いられるが、分析者に対する人体への影響やその廃液処理などを考慮して、本法では 20%メトanol 溶液を用いた。

大量注入法；低い注入温度で試料を注入し、液体状態でインサートの胃袋形状部分に保持させ、スプリットにおいて揮発してくる溶媒蒸気を排出しながら、濃縮する(試験管での窒素パーズ濃縮と同様の原理)。スプリットレスで、注入温度を徐々に上げ目的物質を分離カラムへ導入し、測定した。最後にスプリットにしてインサートに残存している夾雑物を排除した。このように、本大量注入法はインサート内の試料を低い温度でカラムへ導入できるため熱に弱い農薬などの物質でも分析可能である。

【結果と考察】従来の水中農薬分析では 500mL の試料量を 1mL まで濃縮し、GC/MS へ 1 μ L 注入している。本研究では、GC 大量注入法を用いて GC/MS へ 25 μ L 注入することから試料量をその 1/25 である 20mL に少量化した。また、試料量の少量化に伴い固相への負荷量が減ることから固相の充填量も少量化(例；500mg \rightarrow 20mg)した。そのため、溶出量も少量化(例；10mL \rightarrow 1mL)でき、結果的に窒素パーズなどによる濃縮工程を省くことができた。また、試料量を少量化したことで、通水時間が非常に短くなった。固相カートリッジも小型化したことで短時間の吸引乾燥で十分に水分除去が可能となった。全体を通して、従来法では 1 時間はかかる前処理が本法では 10 分程で終了することが可能となった。精製水に 2 μ g/L になるように農薬を添加して分析した場合のそれぞれの回収率と相対変動係数を Table 1 に示す。極性の高い Dimethoate と Tricyclazole については 50%以下の低回収率となったが、それ以外の農薬においては良好な結果を得ることができた。以上の結果から、GC 大量注入法による試料の少量化により水中農薬分析における前処理の迅速化および簡易化が可能となった。

【今後の展開】試料量が 20mL という少量化を成し得たことで、現場サンプリングへの新たな手法が見出される。現場で 20mL 用注射器を用いて固相カートリッジに通水し、その固相カートリッジをラボへ持ち帰り、溶出して、分析することが可能となる。このような展開も視野に入れながら、今後さらに検討していきたい。

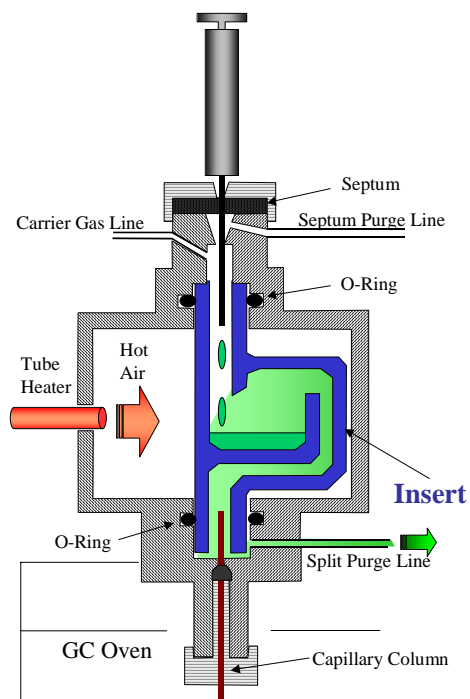


Fig. 1 Apparatus of injector

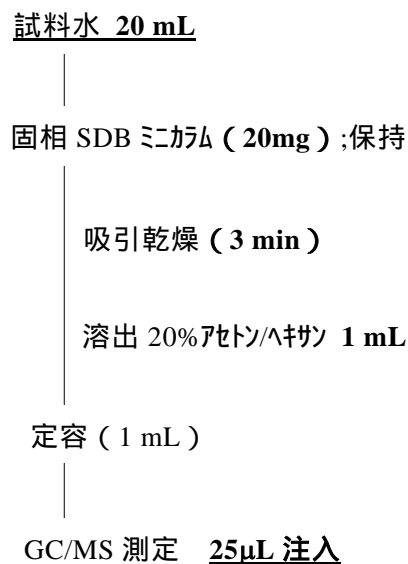


Fig. 2 Scheme of sample preparation

Table 1 Recovery and reproducibility of pesticides spiked in purified water

Name	REC.	RSD	Name	REC.	RSD	Name	REC.	RSD
Dichlorvos	70.8	4.4	Simetryn	89.6	2.1	Isoprothiolane	94.8	0.8
Dichlobenil	99.9	1.2	Metalaxyl	82.8	4.0	Tricyclazole	49.2	11.1
Etridiazole	100.9	1.0	Dithiopyr	88.0	1.3	Buprofezin	90.6	2.7
Chloroneb	100.5	0.5	Fenitrothion	100.1	1.2	Isoxathion	93.9	1.5
Isoproc carb	91.3	1.9	Esprocarb	94.1	2.9	Carpropamid	95.6	2.9
Molinate	101.5	0.6	Malathion	99.7	2.0	Endosulfan	88.2	2.7
Fenobucarb	96.0	0.7	Chlorpyrifos	87.9	2.1	Mepronil	97.2	0.8
Trifluralin	86.1	2.5	Thiobencarb	93.1	1.0	Chlornitrofen	84.8	1.6
Benfluralin	83.3	2.0	Fenthion	91.6	2.0	Edifenphos	90.9	1.7
Pencycuron	83.2	1.8	Fthalide	89.7	4.4	Endosulfan sulfate	80.7	4.0
Dimethoate	30.9	13.2	Pendimethalin	87.2	2.8	Propiconazole	93.4	2.0
Probenazole	88.9	5.6	Dimethametryn	95.0	1.2	Thenylchlor	97.0	0.6
Simazine	72.9	3.9	Isofenphos	95.4	1.6	Daimuron	106.9	9.9
Atrazine	87.4	1.8	Methyldymron	64.6	10.7	Pyributicarb	85.2	2.4
Propyzamide	94.2	1.8	Phenthoate	93.5	0.9	Pyridaphenthion	88.5	1.4
Diazinon	94.9	1.2	Captan	93.5	4.5	Iprodione	93.4	2.3
Pyroquilon	64.8	5.8	Dimepiperate	94.4	0.7	EPN	86.3	1.5
Chlorothalonil	88.1	1.4	Procymidone	99.6	0.6	Piperophos	88.1	2.7
Ethylthiodemetone	75.3	7.5	Methidathion	96.2	1.0	Anilofos	91.7	1.4
Iprobenfos	95.0	0.6	Endosulfan	89.5	6.7	Bifenox	83.8	0.7
Terbucarb	94.1	1.1	Butamifos	93.8	1.7	Pyriproxyfen	84.3	1.9
Bromobutide	96.5	0.9	Napropamide	101.1	1.4	Mefenacet	94.6	1.3
Alachlor	96.3	1.1	Flutolanil	96.9	0.8	Cafenstrole	95.3	0.7
Tolclofos-methyl	93.1	1.1	Pretilachlor	95.4	1.3	Etofenprox	68.7	5.5

(%, n = 4)

GC大量注入法を用いた 水中農薬分析への応用

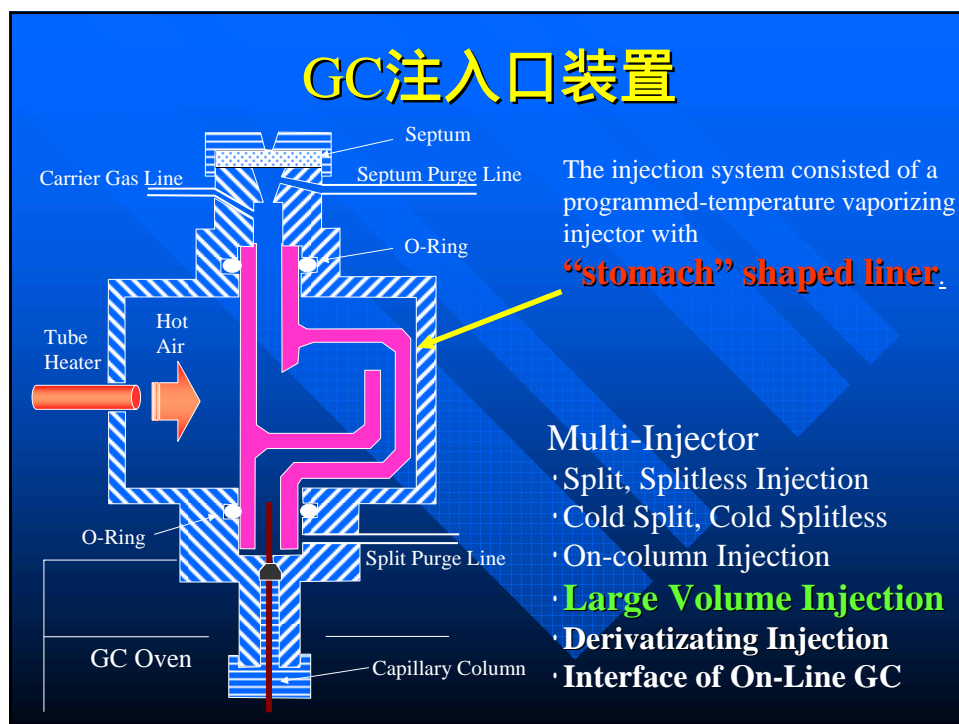
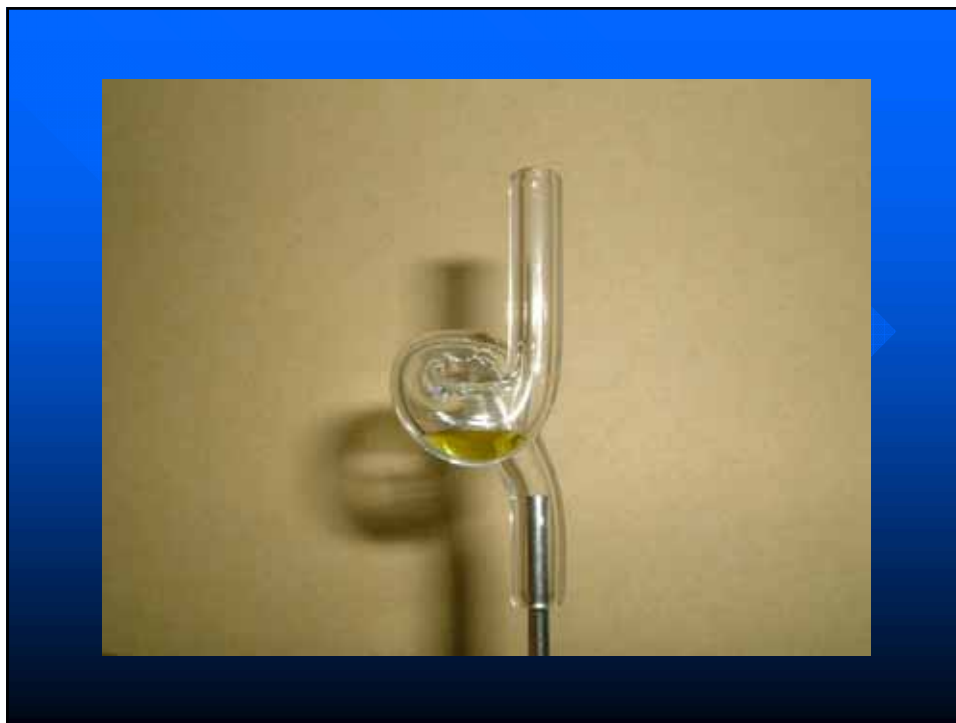
(財) 雑賀技術研究所

佐々野僚一、中西豊

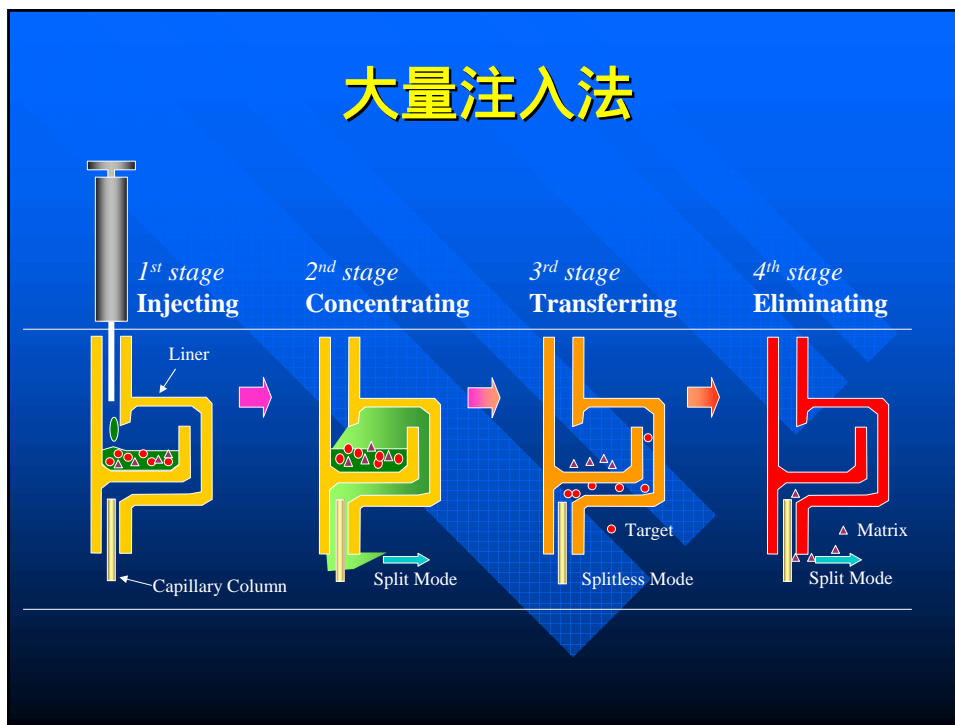
従来の
インサート

胃袋型インサート

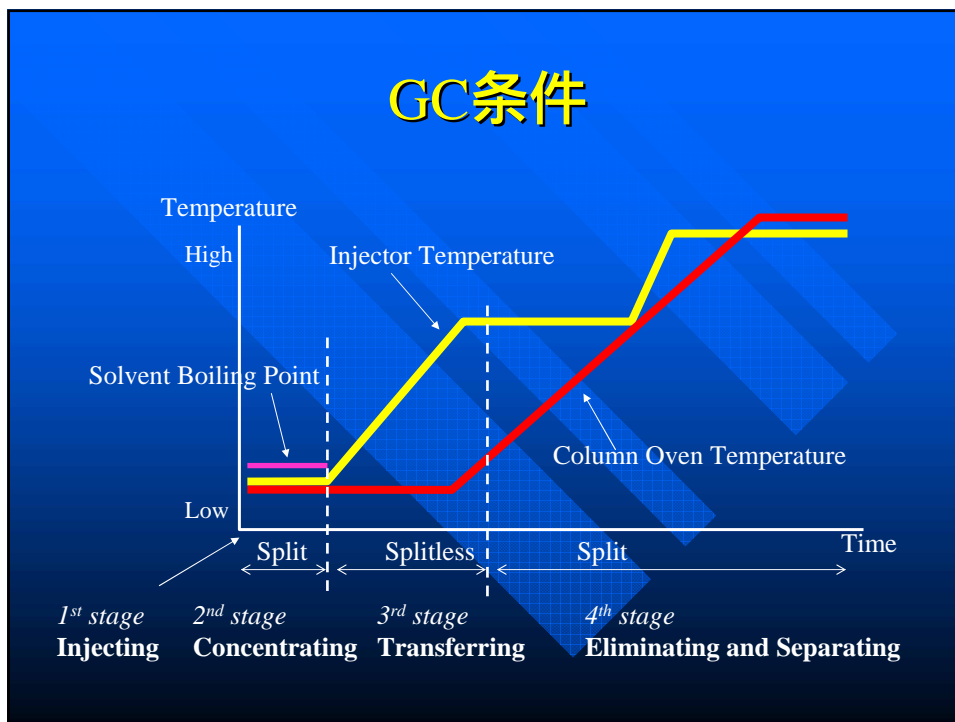




大量注入法



GC条件



GC/MS条件

Injection Port	LaviStoma (Eminet)
Injection Temp.	70°C-120°C/min-220°C(2min)-50°C/min-260°C(20min)
Solvent Purge Time	15 sec
GC/MS	QP5050A (Shimadzu)
Pre-column	Silica capillary tube 0.53mm × 0.3m
Column	Inert Cap 5MS/Sil 0.25mm × 30m, 0.25µm
Oven Temp.	60°C(4min)-15°C/min-180°C-4°C/min-230°C-2°C/min-235°C-15°C/min-290°C(5min)
Detector Temp.	280°C
MS Method	SIM
Splitpurge Flow	150ml/min(7min)-50ml/min
Splitless Time	4 min
Auto Sampler	AOC-20i (Shimadzu)
Syringe	50 µl

注入量と直線性

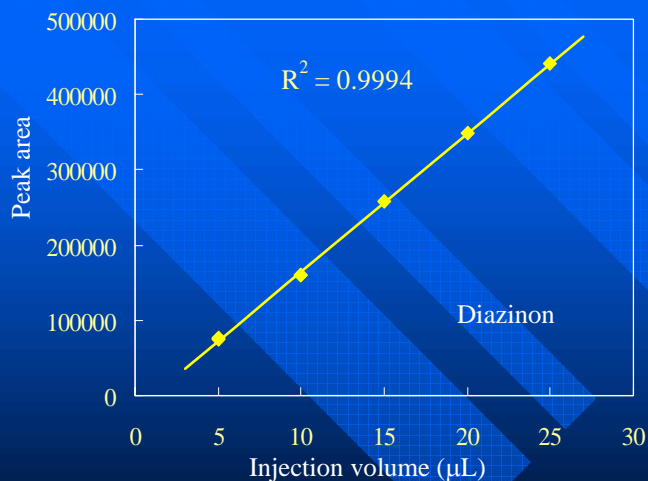
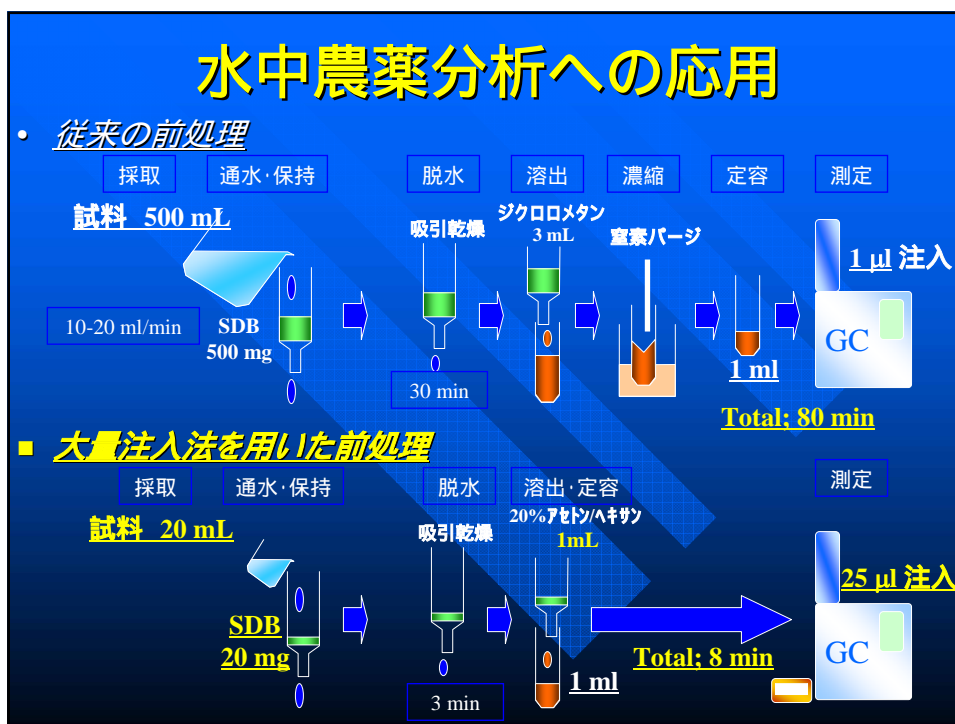
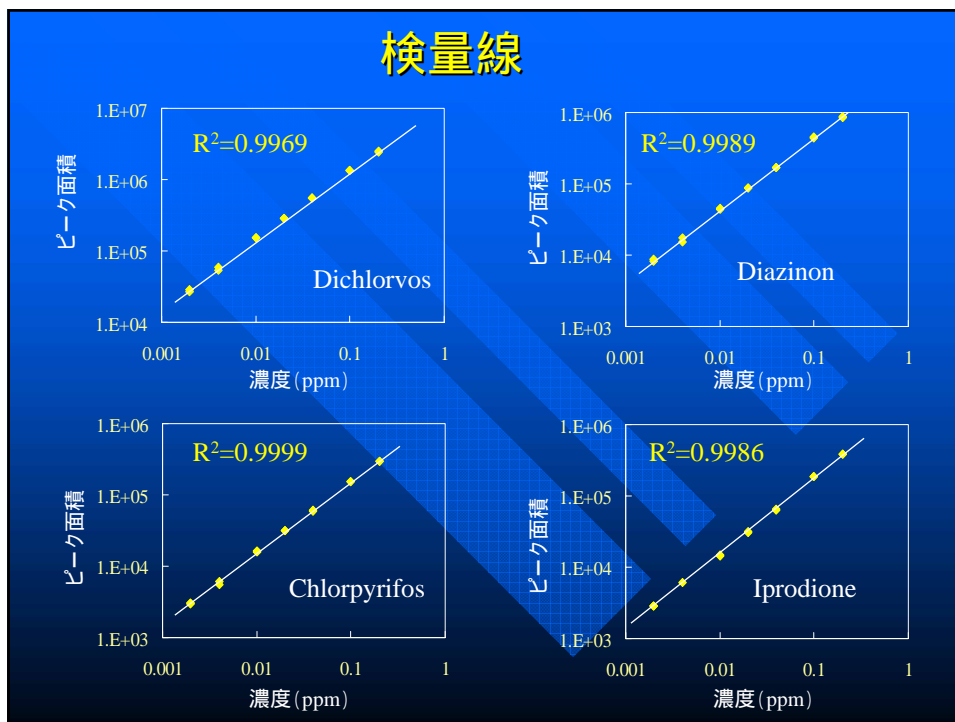
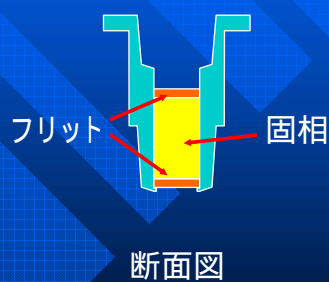


Fig. The relationship between the peak areas and injection volumes (5, 10, 15, 20 and 25 µl).



開発した固相カートリッジ



使用状態



使用状態



使用状態



利点

- デッドボリュームが無い
- 空気吸引または押し出し乾燥による水分除去が早い
- 流体的に試料および溶液が直線的にスムーズに流れる
- 注射器なども直接つなげられる。
- 容易に連結できる
- 5-50mgといった少量の固相充填に対応できる。

クロマトグラム

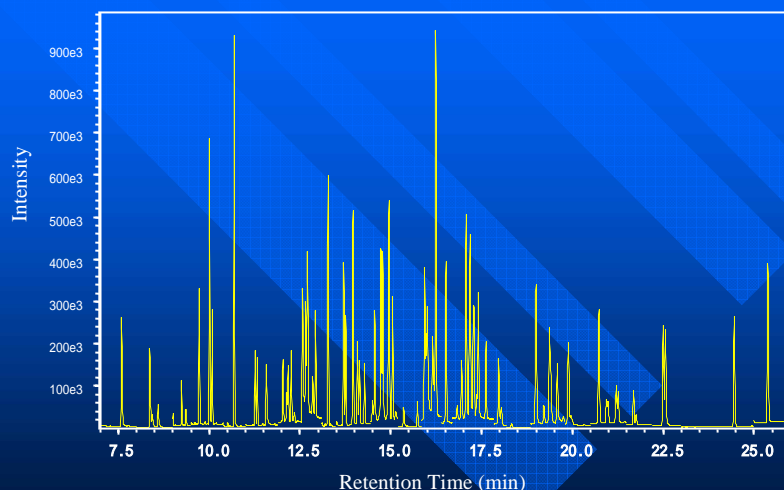


Fig. GC/MS total ion chromatogram of 2 µg/L pesticides spiked to water

添加回収率と再現性

Table Recoveries and RSDs of 2 µg/L pesticides spiked to water (% , n = 4)

Name	REC.	RSD	Name	REC.	RSD	Name	REC.	RSD
Dichlorvos	70.8	4.4	Simetryn	89.6	2.1	Isoprothiolane	94.8	0.8
Dichlobenil	99.9	1.2	Metalaxyl	82.8	4.0	Tricyclazole	49.2	11.1
Etridiazole	100.9	1.0	Dithiopyr	88.0	1.3	Buprofezin	90.6	2.7
Chloroneb	100.5	0.5	Fenitrothion	100.1	1.2	Isoxathion	93.9	1.5
Isoproc carb	91.3	1.9	Esprocarb	94.1	2.9	Carpropamid	95.6	2.9
Molinate	101.5	0.6	Malathion	99.7	2.0	Endosulfan	88.2	2.7
Fenobucarb	96.0	0.7	Chlorpyrifos	87.9	2.1	Mepronil	97.2	0.8
Trifluralin	86.1	2.5	Thiobencarb	93.1	1.0	Chlornitrofen	84.8	1.6
Benfluralin	83.3	2.0	Fenthion	91.6	2.0	Edifenphos	90.9	1.7
Pencycuron	83.2	1.8	Fthalide	89.7	4.4	Endosulfan sulfate	80.7	4.0
Dimethoate	30.9	13.2	Pendimethalin	87.2	2.8	Propiconazole	93.4	2.0
Probenazole	88.9	5.6	Dimethametryn	95.0	1.2	Thenylchlor	97.0	0.6
Simazine	72.9	3.9	Isofenphos	95.4	1.6	Daimuron	106.9	9.9
Atrazine	87.4	1.8	Methylmymron	64.6	10.7	Pyributicarb	85.2	2.4
Propyzamide	94.2	1.8	Phenthoate	93.5	0.9	Pyridaphenthion	88.5	1.4
Diazinon	94.9	1.2	Captan	93.5	4.5	Iprodione	93.4	2.3
Pyroquilon	64.8	5.8	Dimepiperate	94.4	0.7	EPN	86.3	1.5
Chlorothalonil	88.1	1.4	Procymidone	99.6	0.6	Piperophos	88.1	2.7
Ethylthiodemetone	75.3	7.5	Methidathion	96.2	1.0	Anilofos	91.7	1.4
Iprobenfos	95.0	0.6	Endosulfan	89.5	6.7	Bifenox	83.8	0.7
Terbucarb	94.1	1.1	Butamifos	93.8	1.7	Pyriproxyfen	84.3	1.9
Bromobutide	96.5	0.9	Napropamide	101.1	1.4	Mefenacet	94.6	1.3
Alachlor	96.3	1.1	Flutolanil	96.9	0.8	Cafenstrole	95.3	0.7
Tolclofos-methyl	93.1	1.1	Pretilachlor	95.4	1.3	Etifenprox	68.7	5.5

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。
- 窒素パーズ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時間以上かかる前処理が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

今後の展開

現場サンプリングへの新たな手法

- サンプリング現場で20mL用注射器を用いて固相カートリッジに通水する。



運搬・輸送



- ラボで溶出して分析する。

