

## 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 注入口装置 (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 5μL  
定容(1mL)  
|  
GC/MS測定 (50μL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)



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

3rd Stage  
導入

4th Stage  
除去

● 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 x 0.3m
Column	<b>MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d. x 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)

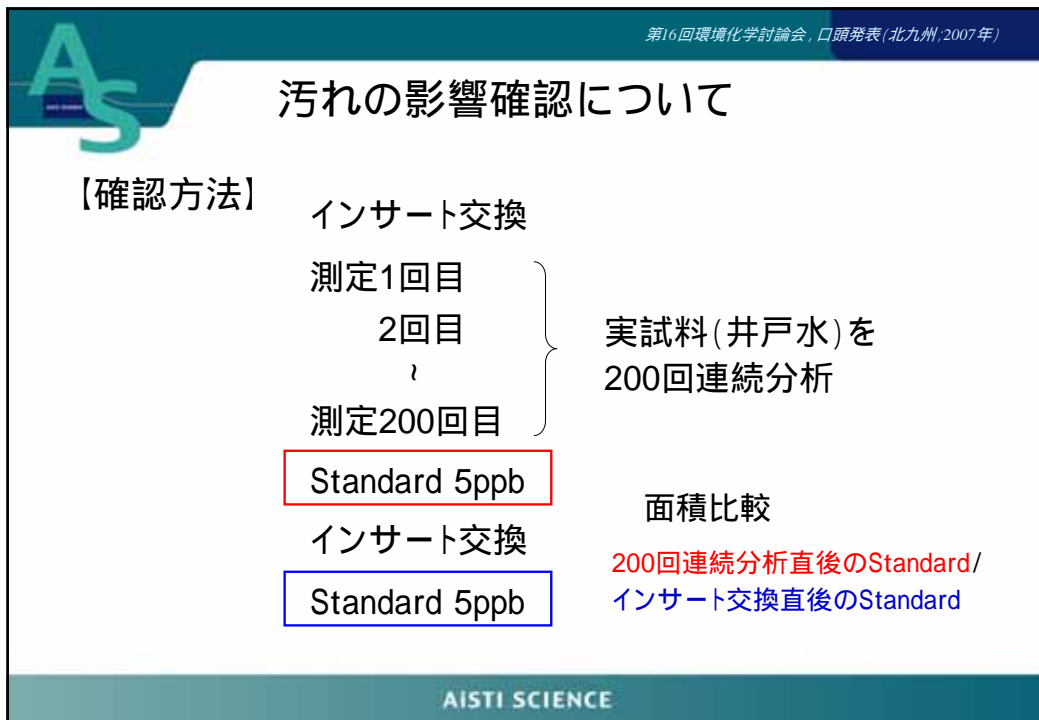
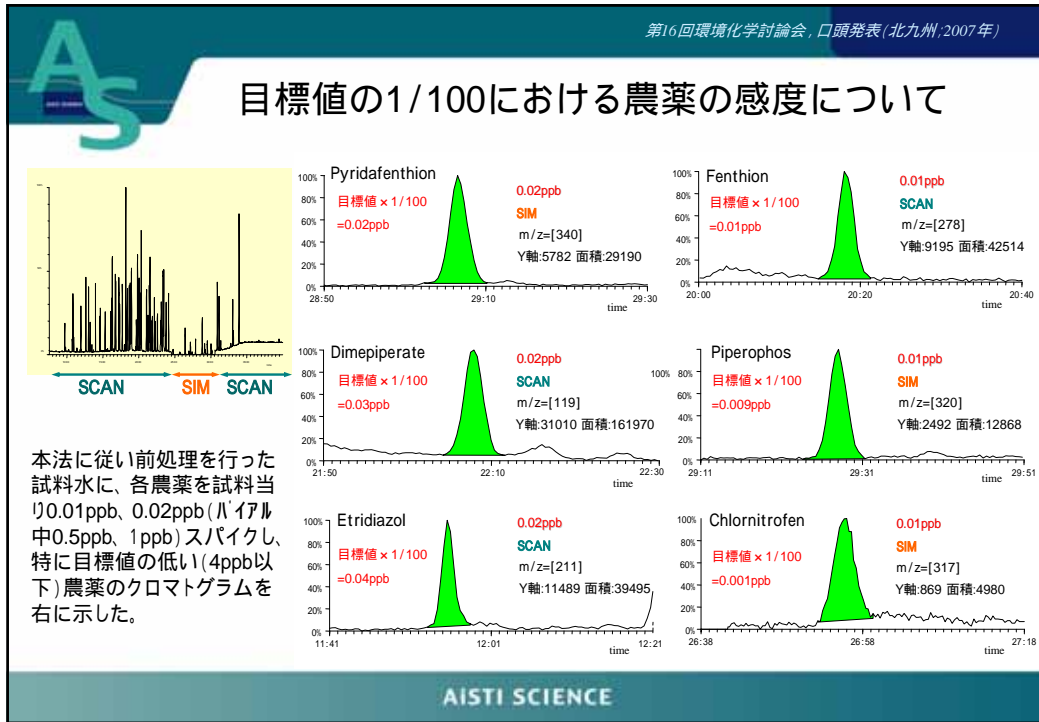
## 添加回収試験 (ミネラルウォーター ; 0.1ppb)

(% , 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)

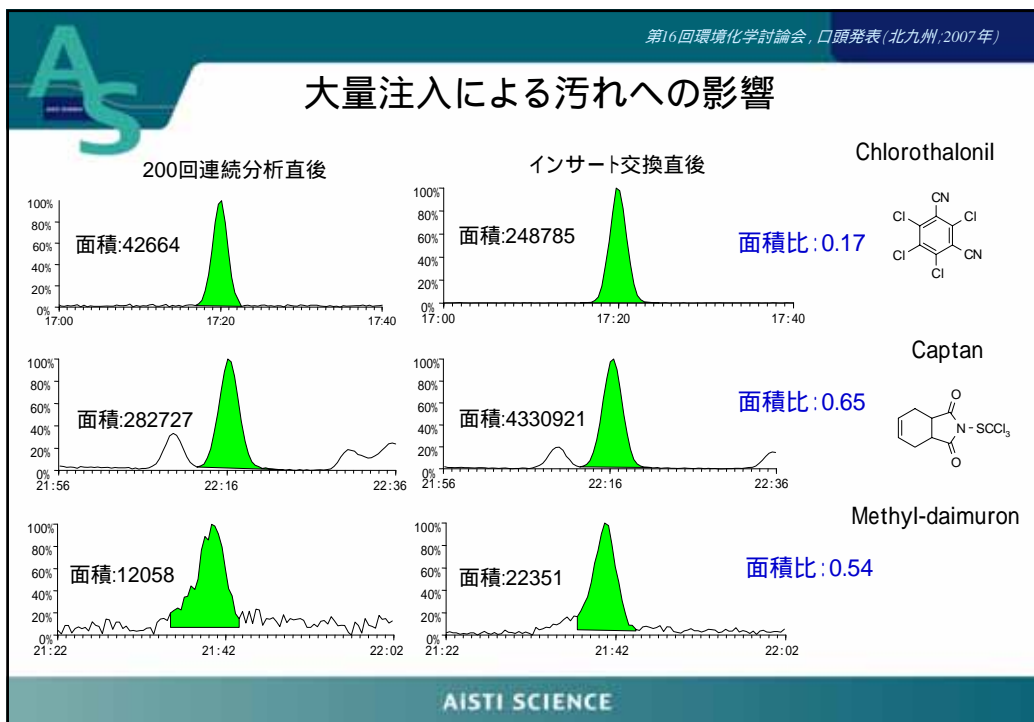
## 大量注入による汚れへの影響

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

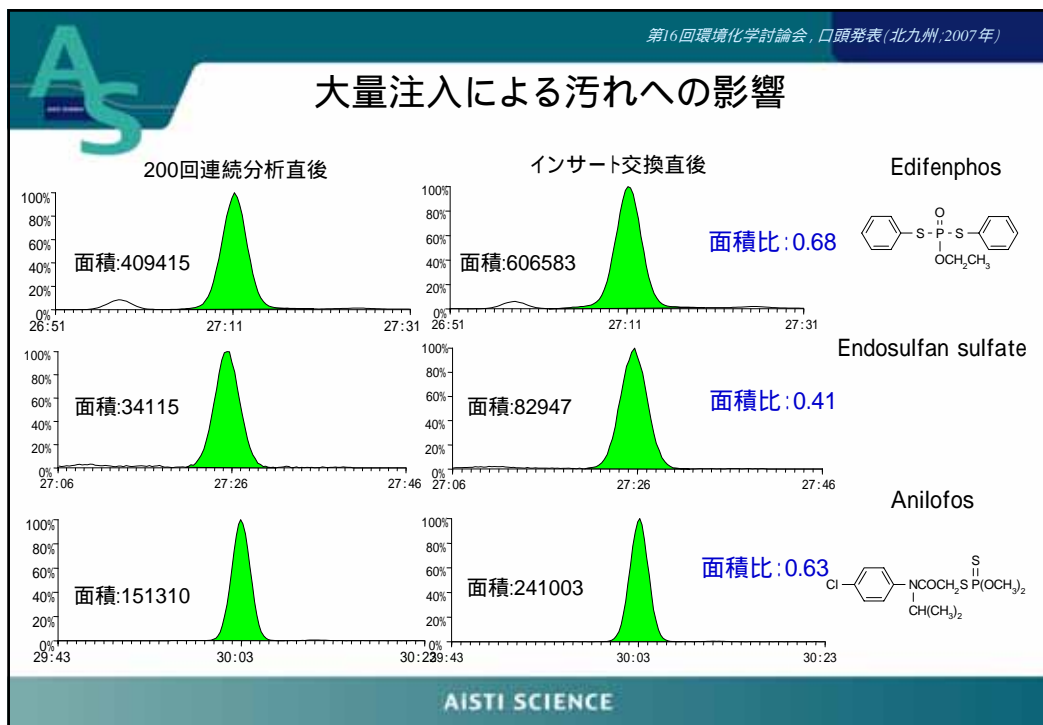
農薬名	面積比	農薬名	面積比	農薬名	面積比
Dichlorvos	0.83	Alachlor	1.12	Flutolanil	1.00
Dichlobenil	1.03	Toriclophos- methyl	1.08	Pretilachlor	1.00
Etridiazol	1.11	Dithiopyr	1.12	Isoprothiolane	1.00
Chloronebe	1.23	Metalaxyl	1.03	Buprofezin	1.00
Isoprocarbe	1.06	Symetryne	0.97	Isoxathion	0.81
Molinate	1.20	Phenitrothion	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