

# 大量注入法を用いた水中農薬分析法の検討

榎本剛司(日本電子データム) 佐々野僚一(雑賀技術研究所)

松田宗明、河野公栄(愛媛大)

## はじめに

標準サンプルのようなきれいなサンプルでは大量注入により大幅な感度向上が期待できるが、夾雑成分を多く含む環境サンプルでは夾雑ピークも増大するため、感度向上が望めない。しかし、大量注入を行うことにより、試料量を減らしながら、GCへの注入量を増やすことによって試料に対する検出感度を上げることが可能で、これにより前処理工程での生産性の向上(労力、コストの削減)が期待できる。

そこで、平成16年度より施行された水道水質基準にリストアップされている68成分の農薬を対象にGC大量導入法を用いた分析法の検討を行い、ラボにおける生産性の向上を目指した。

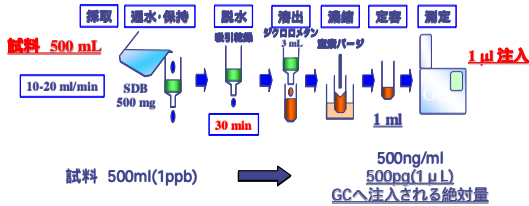
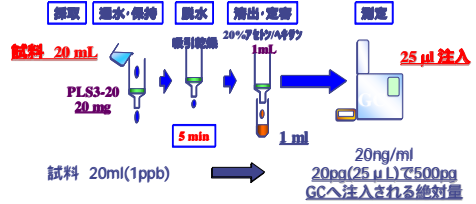


Fig.1 従来の方法による固相抽出-GC/MS法による一斉分析



GCへ注入される各農薬の絶対量は変わらない=得られるクロマトグラムは同じ

Fig.2 大量注入を用いた固相抽出-GC/MS法による一斉分析(1ppbの添加回収試験に用いた方法)

## 方法

胃袋型インサートを取り付けたPTV注入口装置(LVI-S200:アイステイサイエンス製)を備えたHRGC/LRMS(6890GC(Agilent製)/JMS-SUN200(JEOL製))を用いた大量注入法の検討を行った。注入には50μlのシリンジを備えたオートサンブラ7683(Agilent製)を用いた。

大量注入法の工程をFig.3に示す。本注入法は、注入初期温度を試料溶媒の沸点より低く設定し、液体状態でインサートの胃袋形状部分に試料溶液を保持させ、窒素パージ濃縮と同様の原理でインサートの中で濃縮を行い、注入口温度を徐々に上げ目的物質をカラムに導入し、測定する方法である。

大量注入法の評価は、2μg/Lに調製した農薬混合溶液68種(関東化学)を用いて、注入量(5,10,20,25μl)と各農薬のピーク面積の関係を調べた。また、1μg/Lに調製した農薬混合溶液20mlを充填量20mgの固相カートリッジ(PLS3-20:アイステイサイエンス社)に通水し、吸着させ20%アセトン/ヘキサン1mlで溶出後、内部標準を添加したものをGC大量注入(25μ)を行い各農薬の再現性(n=3)を確認した(Fig.2)。

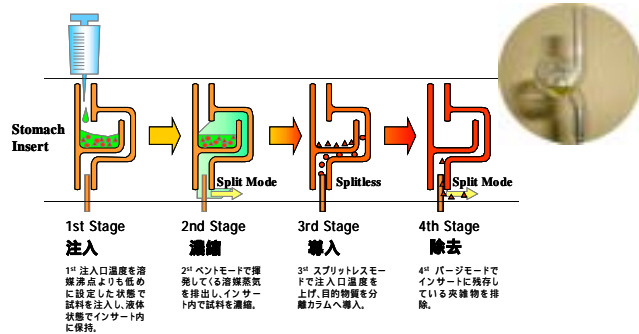
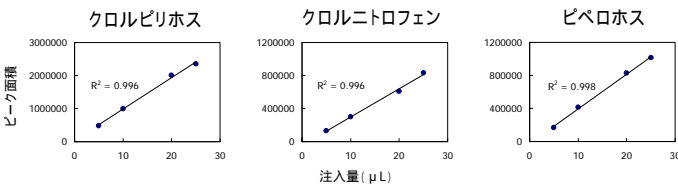


Fig.3 大量注入の工程と胃袋型インサート

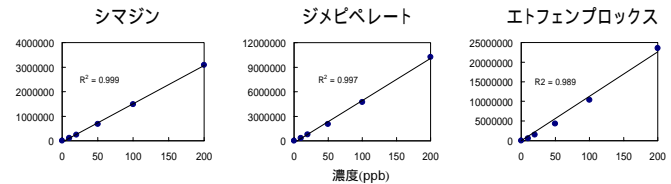
## 実験結果及び考察

### - GC注入量と直線性 -



➤注入量(5,10,20,25μL)とピーク面積の間には良好な直線性が得られ、定量的である事が確認できた。

### - 25μL注入時における各農薬の検量線 -



➤各農薬で検量線(10,20,50,100,200ppb)は良好な相関が得られた。

### - GC大量注入法(25μL)を用いた農薬混合液68種(1ppb)の添加回収試験結果(n=3) -

成分名	回収率(%)	CV%	成分名	回収率(%)	CV%	成分名	回収率(%)	CV%	成分名	回収率(%)	CV%
ジクロロホス	63	2.2	エチルチオメチル	63	3.5	イソフェンホス	92	0.5	エトフェンホス	112	2.0
ジクロロベンジル	76	1.4	イソプロピルホス	100	6.5	メチルタムロン	85	6.0	プロピコナゾールA	101	1.9
エトリアゾール	98	1.4	テルブカルブ	94	1.1	フェニエート	95	1.9	プロピコナゾールB	102	1.1
トリクロロメチル(DEP)	91	2.6	プロモチド	96	1.1	キャブタン	111	2.3	テニクロール	109	0.6
クロロネブ	94	2.9	アラクロー	99	2.0	プロシミド	88	2.6	ヒリブチカルブ	93	2.2
イソプロカルブ	102	0.3	トルクロホスチル	87	1.7	ジメピレート	93	2.8	イロシオン	95	2.6
モリネート	95	4.7	シメトリン	94	1.9	メチダチオン	107	1.1	ヒリダフェンチオン	106	1.9
フェノカルブ	100	0.3	メタキシル	98	2.9	エンドスルファン	83	3.4	EPN	88	3.4
トリフルアリル	75	1.4	ジチオピル	82	1.5	ブタホス	98	1.4	ビバロホス	102	1.6
ベンツルアリル	71	4.1	フェニロチオン	110	0.4	ナロバミド	98	1.3	アロホス	112	1.2
ベンジクロン	35	14.2	エスプロカルブ	85	2.7	プレチクロール	99	2.3	ヒフェノックス	83	2.1
ジメエート	104	1.4	マラソン	102	4.1	フルトニル	99	1.1	ヒリブチカルブ	94	0.7
シマジン	97	0.4	クロロピリホス	78	2.4	イソプロチオン	100	1.1	メチナセット	104	1.4
アトジン	97	1.4	チオベンチカルブ	89	2.6	プロフェジン	85	3.0	カエンストロール	99	5.6
タイジン	95	1.8	フェンチオン	83	1.3	イソキサチオン	104	0.7	イフェンブロックス	70	0.4
プロピザミド	100	0.7	フサライド	94	2.4	エンドスルファンB	92	5.2			
ヒロキロン	92	5.2	ベンチメタリン	80	3.0	メプロニル	107	0.3			
クロロピリホス	102	1.2	シメタトリル	92	2.2	クロロニトロフェン	80	5.1			

➤25μLの大量注入を行った時の各農薬(1ppb)の回収率の再現性(n=3)は5%前後と良好な再現性が得られた。感度や基準値の厳しい農薬において感度向上が期待でき、スキャン法による測定である為、スペクトルによる定性確認が可能である。

➤大量注入のメリットは分析感度の向上だけでなく、試料量の少量化である。これにより固相カートリッジへの通水時間の短縮及び充填固相量の少量化による固相の乾燥時間の短縮、溶出溶媒の少量化、濃縮操作の省略などが期待でき、前処理時間の短縮による労力と時間の削減ができる。

### - GC/MS測定条件 -

注入口条件 70 (0.3min)-120 /min-220 (2min)-50 /min-260 (20min)  
 solvent purge time 0.27min  
 昇温条件 50 (3min)-15 /min-180 -4 /min-230 -2 /min-235 -15 /min-290 (5min)  
 He流量 1ml/min  
 カラム ZB-5MS(30m,0.25I.D.,250μm)  
 MS条件 SCAN測定 m/Z50-500(500ms)  
 イオン化電流 150μA イオン化電圧 70eV  
 イオン源温度 250 インターフェイス温度 250