

水中農薬一斉分析における固相前処理法の簡略化の検討

ジーエルサイエンス株式会社 ○高 玲華、小野 壮登、赤谷 健次、石井 一行、
井口 えい子、今中 努志、高柳 学、西村 泰樹、小野 末広、小川 茂、根生 辰男

Examination of the simplification in the SPE analytical method in the water pesticide all at once analysis, by Reika K, Masato O, Kenji A, Kazuyuki I, Eiko I, Tsutoshi I, Manabu T, Yasuki N, Suehiro O, Shigeru O, Tatsuo N(GL Sciences inc.)

1. はじめに

水中の有機化合物分析の前処理方法として、各種公定法では、固相抽出法が広く採用されている。

固相抽出法操作では、試料の通水前に洗浄及び活性化を行うため、コンディショニングという操作が必要である。固相のコンディショニングでは、有機溶媒を用いることが多く、特に水道法による水中農薬分析では、PRTR 法により利用と廃棄が監視されているジクロロメタンを用いることになっている。このため、利用者からはジクロロメタンの使用量を削減したいという要望がある。

以上の経緯から、有機溶媒の使用量の削減及び操作方法の簡略化から利用者の負担を減らすべく、事前に高度に洗浄した固相カートリッジ (Aquisis PLS-3 for Aqua) を作製した。

本学会では、水質 GC/MS 測定対象農薬類について従来の固相カートリッジ (Aquisis PLS-3) と比較して検討を行った。

2. 実験方法

本研究にて使用した器具及び機器については、表 1 の通りである。

(1) ゲル膨潤試験

Aquisis PLS-3 for Aqua の充填剤を試験管に 5mL 加え、そこへ各それぞれにジクロロメタン、メタノール、アセトン、酢酸エチルを 8mL 添加する。充填剤に溶媒を浸透させて、静置後、ゲルの膨潤挙動について確認した。

(2) ブランク試験

Aquisis PLS-3 for Aqua をジクロロメタン 10mL で溶出し、1mL に濃縮、定容したものをサンプルとした。比較する固相カートリッジについても同様の操作を行った。これらを GC/MS を用いて比較検討した。

(3) 添加回収試験

固相の保持挙動を評価するために精製水中の農薬に対する添加回収試験を行った。固相抽出フローは、図 1 に示した通り、コンディショニング条件はそれぞれ異なり、その後の工程は、同じ条件で処理を行った。

表 1 使用器具及び機器

高洗浄固相	Aquisis PLS-3 for Aqua 230mg (GL Sciences)
比較固相	市販 SDB 固相 数種類
固相前処理装置	AQUA Trace ASPE799 (GL Sciences)
GC/MS	GC/MS QP-2010Plus (Shimadzu)

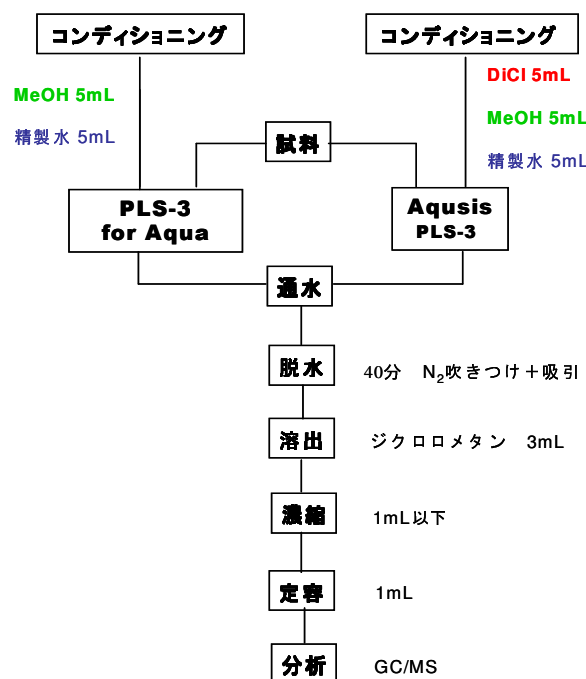


図 1 固相抽出フロー

表 2 GC/MS 分析条件

Instrument	GC/MS GCMS QP2010 PLUS
Column	InertCap5 0.18mmID×15m 0.28 μm
Oven Temp.	60°C(2min) – 15°C/min – 280°C(6min)
Mode	SIM
Inj. Mode	Splitless
Sampling time	2min
Inj. Temp.	230°C
Interface Temp.	250°C
Ion Source Temp.	200°C
Inj. Volume	1 μL

サンプル水は、精製水 500mL に対して対象農薬成分を 1 μ g/L となるように調製した。固相処理後、GC/MS を用いて、表 2 の分析条件にて測定を行った。

3. 結果

(1) ゲル膨潤試験

ジクロロメタン添加後のゲルの体積を相対値 100 として、他の溶媒添加後のゲル体積の相対値を求めた結果を図 2 に示す。ジクロロメタン 100 に対してメタノールは 88 程度を示したことから、ゲルの膨張率はほぼ同様であった。

(2) ブランク試験

PLS-3 for AQUA と市販のスチレンジビニルベンゼンポリマー固相からブランク試験液を調製し、測定した。得られたトータルイオンクロマトグラムを図 3 に示す。市販固相に対して PLS-3 for AQUA の方が、ブランクが低いことが分かった。

(3) 添加回収試験

図 1 のフローに従い高洗浄済固相 (PLS-3 for AQUA) と通常の固相 (PLS-3) について本検討による対象農薬分析における回収率の評価を行った。PLS-3 for AQUA で得られた結果を図 4 に示す。全体的に 80~120%程度の良い回収率を得ることができたが、3 成分について 60%以下の回収率だった。

4. 結論

(1) 高度に洗浄した固相カートリッジは、他社固相と比べても製品由来のブランクが十分に低いことが分かった。

(2) 固相充填剤の膨潤について、メタノールとジクロロメタンに違いはほとんど見られなかった。

(3) 農薬添加回収試験において、Aquisis PLS-3 for AQUA と Aquisis PLS-3 はほぼ同等の結果を示した。

以上の結果より、高度洗浄した固相カートリッジを使用することにより、コンディショニング工程においてジクロロメタンを省略しても問題ないことが分かった。

【参考文献】

水質管理目標設定項目の検査方法 別添方法 5 固相抽出-GC/MS による一斉分析方法 厚生労働省 (2006)

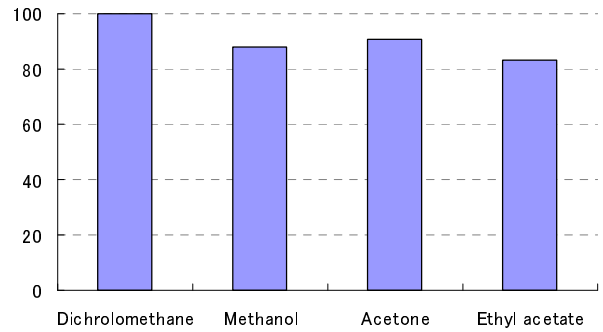


図 2 各種溶媒 膨張体積

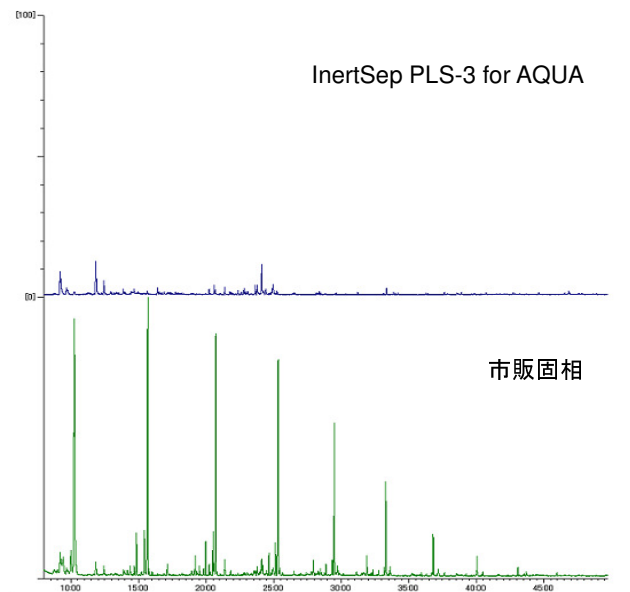


図 3 固相ブランク TIC

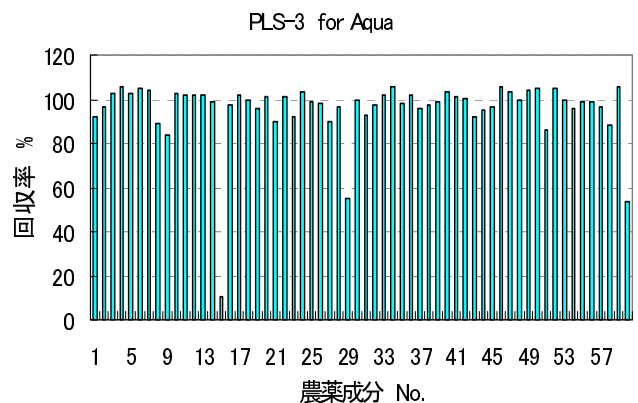


図 4 回収率評価