

水環境分析の Fast GC による高速化

ジーエルサイエンス(株) ○馬場紀幸、今中努志、西村泰樹、井口えい子、小野壮登、赤谷健次、誉田佳孝、小川茂、根生辰男

Faster Analysis of Water Environment by Fast GC, by Noriyuki BABA, Tsutoshi IMANAKA, Yasuki Nishimura, Eiko IGUCHI, Masato ONO, Kenji AKATANI, Yoshitaka HONDA, Shigeru OGAWA, Tatsuo NEOI (GL Sciences Inc.)

1. はじめに

今日、水環境分析において GC/MS が広く用いられているが、多成分一斉分析や異性体分析など複雑なサンプルの分離には長い分析時間が必要である点が問題となっている。分析時間の短縮が可能となれば、結果が迅速に得られるだけでなく、処理検体数の増加やランニングコスト削減など様々なメリットがある。

Fast GC 分析法は従来よりも内径が細く、短いキャピラリーカラムを用いることで、分離能を大きく損なうことなく短時間で分析する手法である。さらにカラムの膜厚が薄くなることでブリードが小さくなり S/N 比の向上が期待できるため、非常に有用な手法と考えられる。

そこで今回は、水環境分析で行われる多成分一斉分析および異性体分析の例として農薬とノニルフェノールを選び、Fast GC キャピラリーカラムを用いて水環境分析への適用を視野に入れた GC/MS 測定条件やマトリックス影響の検討を行った。

2. 方法

Fast GC キャピラリーカラムとして、InertCap 5 (5%ジフェニル-95%ジメチルポリシロキサンタイプ)の内径 0.18mm のものを用いた。GC/MS 装置には GCMS-QP2010 Plus (島津製作所製)を用い、水質管理目標設定項目の 61 成分 GC/MS 対象農薬およびノニルフェノールの測定条件について検討した。Fast GC カラムでの 61 成分農薬の測定条件を Table 1 に示す。

また、マトリックス影響の検討のため河川水を固相前処理してマトリックス溶液を調製した。固相カラムにはスチレンジビニルベンゼン系の InertSep PLS-2、固相前処理には全自動固相抽出装置アクアトレース ASPE799 (いずれもジーエルサイエンス製)を用いた。

3. 結果と考察

①Fast GC カラムの選択

キャピラリーカラムにおいて、液相が同じであれば一般に同じ相比 (気相と液相の容積比) のカラムは同様の分離挙動を示す。Fast GC カラムにおいて、従来の分析に用いられるカラムの一般的な仕様 (内径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m) と同様の分離挙動を算出すると内径 0.18mm、膜厚 0.18 μ m が同じ相比になる。そこで内径 0.18mm、長さ 15m、膜厚 0.18 μ m のカラムを作製し、多成分農薬混合標準溶液の分析を行った。しかし、従来カラムと比較して同様の分離挙動は得られなかった。

Table 1 GC/MS分析条件

GC/MS	GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu)
Mode	SIM
Column	InertCap 5(GL Sciences) 0.18mm \times 15m df = 0.28 μ m
Oven	60°C(2min) - 15°C/min - 280°C(15min)
Carrier Gas	He, 120kPa
Inj. Temp.	230°C
Det. Temp.	250°C
Inj. Volume	1 μ L

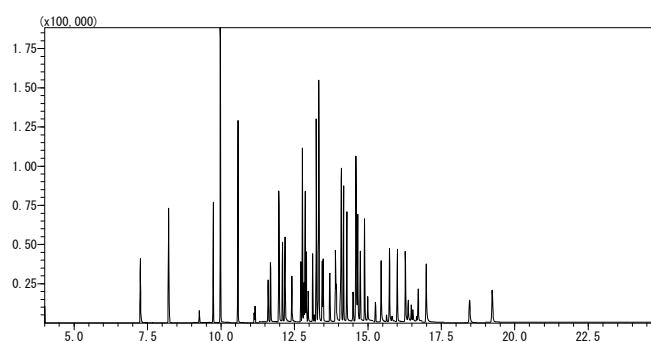


Fig. 1 Fast GC カラム (内径 0.18mm、膜厚 0.28 μ m) による 61 成分農薬標準溶液のクロマトグラム

そこで、分離挙動の向上を期待し、膜厚が 0.18 μ m よりも厚い 0.28 μ m のカラムを作製した。その際に得られた Fast GC カラムにおける 61 成分農薬混合標準溶液のクロマトグラムを Fig. 1 に示す。従来カラムと比較しても分離やピーク形状は同等の結果が得られ、分析時間についても 20 分以内で終わり約 50% の短縮が可能であった。

また同様に Fast GC カラムによりノニルフェノールを分析したところ、分析時間は 14 分以内に終わり、従来の分析時間と比較して約 30% の短縮が可能であった。

②Fast GC におけるサンプル注入量の検討

Fast GC カラムは内径が細く膜厚が薄いので、サンプル負荷量および注入溶媒量の影響を受ける可能性がある。そこで、0.5 μ g/mL 農薬混合標準溶液を用い、サンプル注入量を 0.5~5 μ L まで変化させピーク形状について評価した。結果 3 μ L 以上の注入でピーク形状が崩れる傾向が見られた。よって Fast GC カラムでの注入量は 2 μ L までが望ましいと考えられる。

③Fast GC カラムのマトリックス影響について

Fast GC カラムはサンプル負荷量が小さいため、従来カラムと比較して注入サンプルのマトリックス影響を大きく受ける可能性がある。そこで水環境分析への適応を考慮し、Fast GC 分析における環境マトリックス影響について評価した。河川水を Fig. 2 の手順で固相抽出処理したサンプルをマトリックス溶液とし、マトリックス溶液 10 検体につき 1 検体の割合で、カラムや GC 等の性能劣化の指標となるクライテリアサンプルを測定し、そのピーク挙動について評価した。マトリックス溶液は 150 回注入し、その間得られたクライテリアサンプルのクロマトグラムを重ねて評価したものを Fig. 3 に示す。特にカラム注入口側劣化の指標成分である、Simazine、Pentachlorophenol 等のピーク形状の崩れは見られず、マトリックス影響によるカラムの汚れや劣化は特に起こっていないことが示唆された。

4. 結論

内径 0.18mm カラムを用いて GC/MS 対象農薬およびノニルフェノールにおける GC/MS 分析条件を検討したところ、農薬分析では 50%、ノニルフェノール分析では 30% の時間短縮が可能であった。また、Fast GC におけるサンプル注入量の検討を行ったところ、2 μ L 注入までピーク形状が崩れることなく分析できた。さらに、河川水マトリックスサンプルを 150 回注入後もピーク形状が崩れる等の現象は見られず、本検討による Fast GC 分析法は水環境分析に充分適用可能であると考えられる。

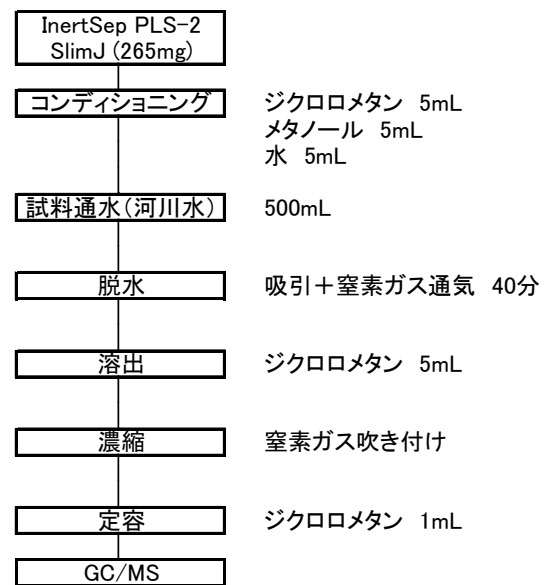


Fig. 2 河川水マトリックス溶液調製フロー

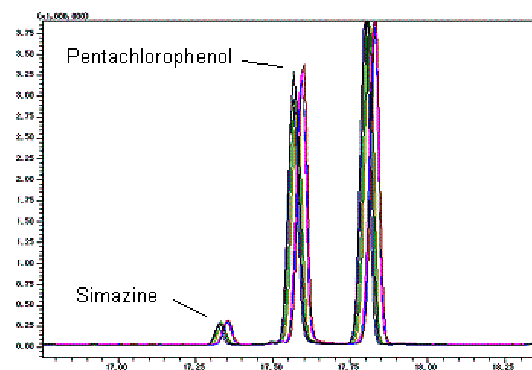


Fig. 3 クライテリアサンプルのピーク挙動の例