

MMI 注入口と水素キャリアガスを用いた Agilent 7000D トリプル四重極 GC/MS による 水道農薬分析



Authors

杉立 久仁代
大塚 剛史

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

近年のヘリウム供給不足やサステナブルなラボへの意識の高まりから、代替キャリアガスによる分析の需要が高まっています。中でも、感度や分離の面から水素キャリアガスは代替キャリアガスとして最も有力なガスとなります。

本アプリケーションノートでは、MMI（マルチモード注入口）によるコールドスプリットレス注入と水素キャリアガスを用い、妥当性評価ガイドラインによる評価を行いました。農薬ごとに目標値が異なるため、目標値の 1/100 に合わせ、農薬を 3 つのグループに分類して検量線を引いたところ、一部の農薬を除き、概ね良好な直線性、真度および精度が得られました。

はじめに

水道農業は水質管理目標設定項目の1つとして定められており、現在、約130農薬がリストとして挙げられています。これらの農薬を水素ガスをキャリアガスとして、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に従って、検量線の直線性、真度および再現性を評価しました。

分析条件

装置 : 8890 GC/7000D トリプル四重極 GC/MS
 カラム : DB-5msUI (p/n 122-5532UI)
 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm
 注入モード : パルススプリットレス (15 psi, 1 min)
 注入口温度 : 75 °C (0.01 min) -100 °C /min -300 °C
 (コンプレッサーエアーによる空冷)
 注入口ライナ : ディンプルライナ (p/n 5190-2297)
 注入量 : 2 μL
 カラム流量 : 1.5 mL/min
 オープン温度 : 70 °C (1 min) - 10 °C /min - 200 °C - 5 °C /min
 - 290 °C (0 min) - 20 °C /min - 310 °C (3 min)
 トランスファーライン温度 : 290 °C
 イオン源温度 : 300 °C
 測定モード : MRM
 ゲイン係数 : 10
 検量線用標準溶液濃度 : 3, 5, 10, 20, 30, 50, 100 ppb

※溶媒にジクロロメタンを用いると、塩素系溶媒と水素の反応により塩化水素が発生する可能性があります。本アプリケーションノートの分析ではMMI注入口を用いた昇温プログラムとして、塩化水素の発生を極力抑制しています。また、固相抽出後の濃縮において、ジクロロメタンを少し残す程度にし、その後n-ヘキサンによるメスアップをすることで、ジクロロメタンの量を最小限にすることができます。

結果

検量線

「水質管理目標設定項目の検査方法」に従い、検水を500倍濃縮したときの目標値の1/100以下になる濃度を含む検量線を作成しました。ただし、クロルニトロフェン(CNP)は目標値の1/100の濃度が0.5ppbとなることから、目標値が次いで低いカズサホス(3ppb)に合わせました。クロルニトロフェン(CNP)、CNPアミノ体、カズサホス、ピペロホスは3~30ppb、イソフェンホス、プロパホスは5~50ppb、それ以外の農薬は10~100ppbで検量線を引きました。また検量線は「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に従い、最初にブランクを測定した後、低濃度から高濃度の順に測定し、最後にブランクを測定しました。この操作を3回繰り返しデータを取得しました。

検量線を直線(重み付けなし、原点無視)で作成した場合の決定係数の分布を図1に示しました。ほとんどの農薬で決定係数(R²)が0.997以上と良好な結果が得られました。

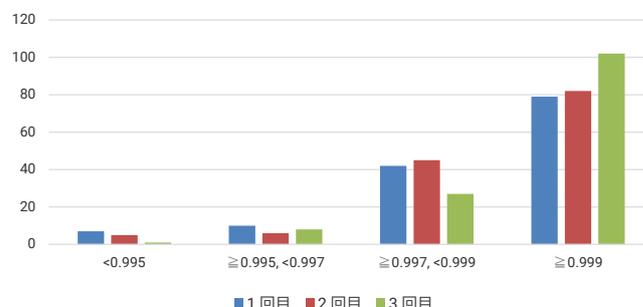


図1. 検量線の決定係数 (R²) の分布

真度

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」では、検量線より定量した濃度の平均値がいずれの濃度点においても80~120%であることを確認することになっています。農薬分析では、装置への吸着等で検量線が2次曲線になりやすく、検量線の真度も低濃度になると取りにくい傾向があります。表1に検量線のタイプを変えた時の真度についてまとめました。検量線タイプが直線(重み付けなし)の場合は、イソキサチオンオキシゾンやEPNオキシゾンで真度が少し外れる傾向でしたが、重み付けを行ったり、2次曲線にすることで、すべての農薬の真度が80~120%に収まりました。

表1. 検量線タイプと真度の結果一覧

| 検量線範囲 | 農薬 | 直線、重み付けなし | 直線、重み付け(1/2) | 2次曲線、重み付けなし |
|------------|----------------------------------|--|---------------------------|---------------------------|
| 3~30 ppb | CNP CNPアミノ体 カズサホス ピペロホス | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす |
| 5~50 ppb | イソフェンホス プロパホス | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす |
| 10~100 ppb | 上記以外 | イソキサチオンオキシゾン、EPNオキシゾン、ピリプロキシフェン、エトベンザニドの10ppbのみ真度が外れた 他の農薬はすべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす | すべての農薬、すべての濃度で80~120%を満たす |

精度

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」では、検量線より定量した濃度の相対標準偏差(RSD)がいずれの濃度点においても20%以下であることを確認することになっています。低濃度側では感度的に厳しくなりやすい農薬もあり、検量線のタイプによっても結果が異なります。表2に検量線のタイプを変えた時の精度についてまとめました。

表2. 検量線タイプと精度の結果一覧

| 検量線範囲 | 農薬 | 直線、重み付けなし | 直線、重み付け(1/2) | 2次曲線、重み付けなし |
|------------|----------------------------------|---|---------------------|---|
| 3~30 ppb | CNP CNPアミノ体 カズサホス ピペロホス | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 |
| 5~50 ppb | イソフェンホス プロパホス | プロパホスが5ppbの濃度で23%となったが、他の濃度や他の農薬ではいずれも20%以下 | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 | プロパホスが5ppbの濃度で20.1%となったが、他の濃度や他の農薬ではいずれも20%以下 |
| 10~100 ppb | 上記以外 | チアトキサムのみが10ppbの濃度で27%となったが、他の濃度や他の農薬ではいずれも20%以下 | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 | すべての農薬、すべての濃度で20%以下 |

MRM クロマトグラム

MMI 注入口と水素キャリアガスを用いた時の 5 ppb (イソキサチオンオキソンは 10 ppb) の全農薬のクロマトグラムを図 2 に示します。

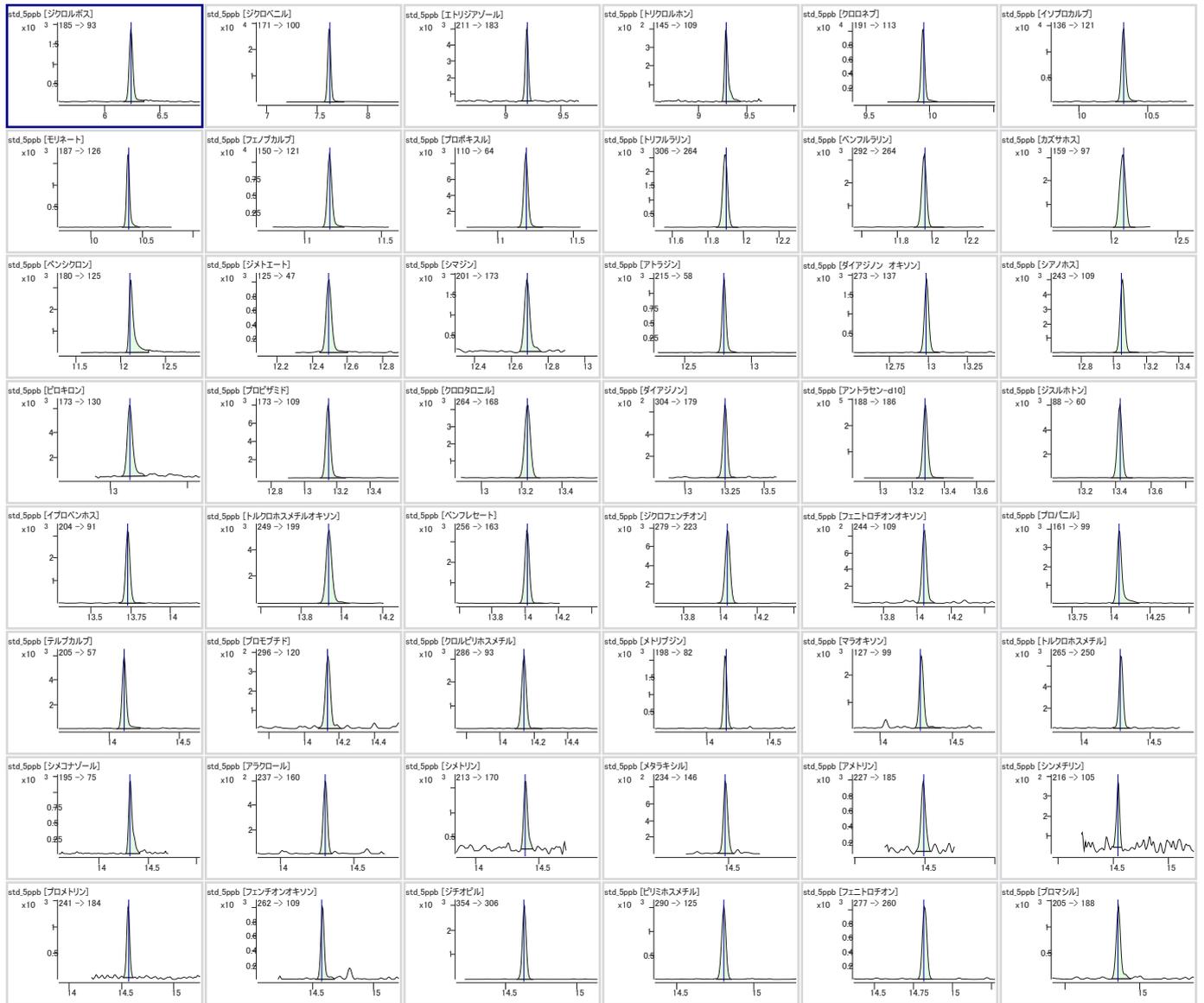


図 2. 農薬 5 ppb の MRM クロマトグラム (続く)

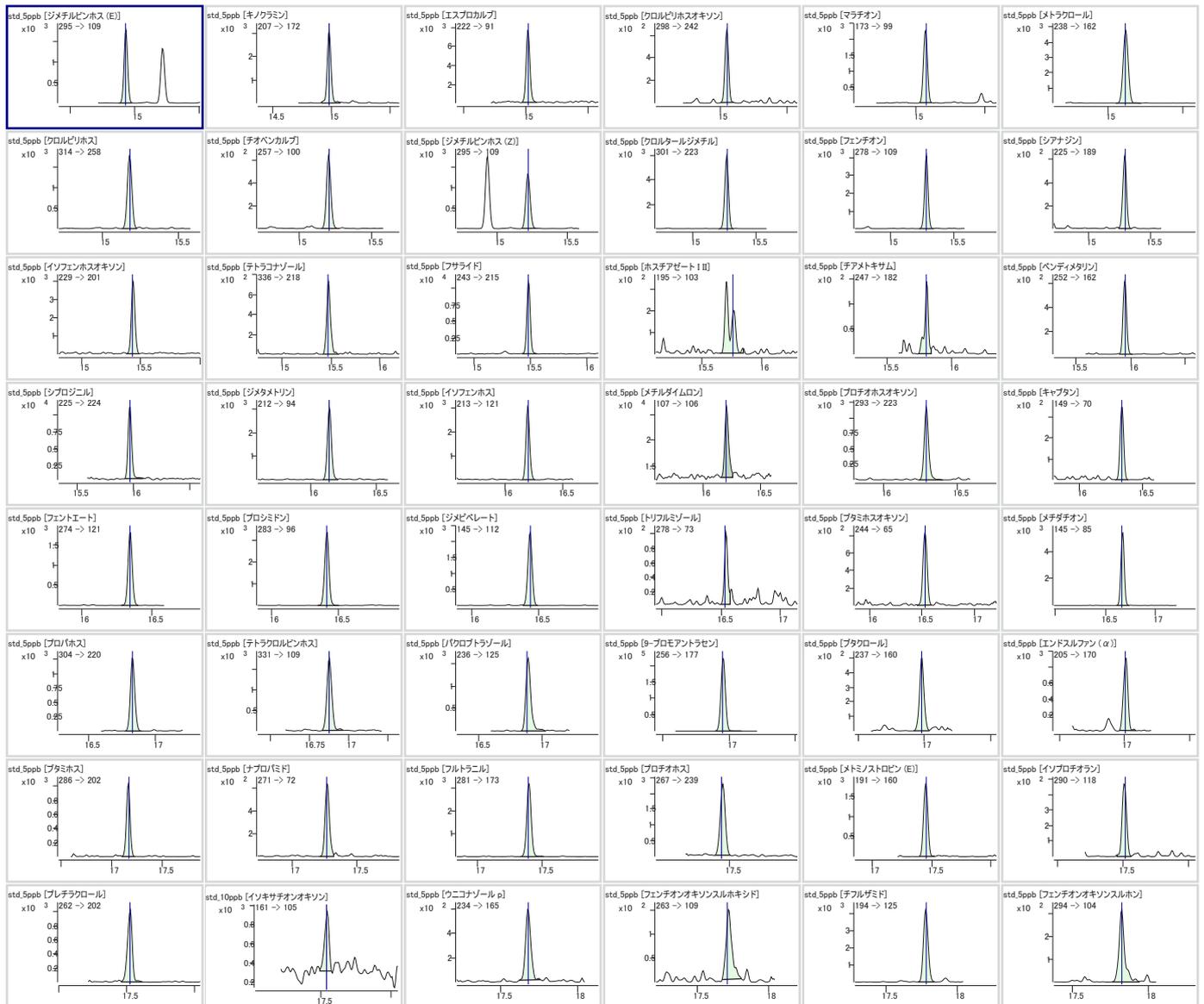


図 2 (続き) . 農薬 5 ppb の MRM クロマトグラム (続く)

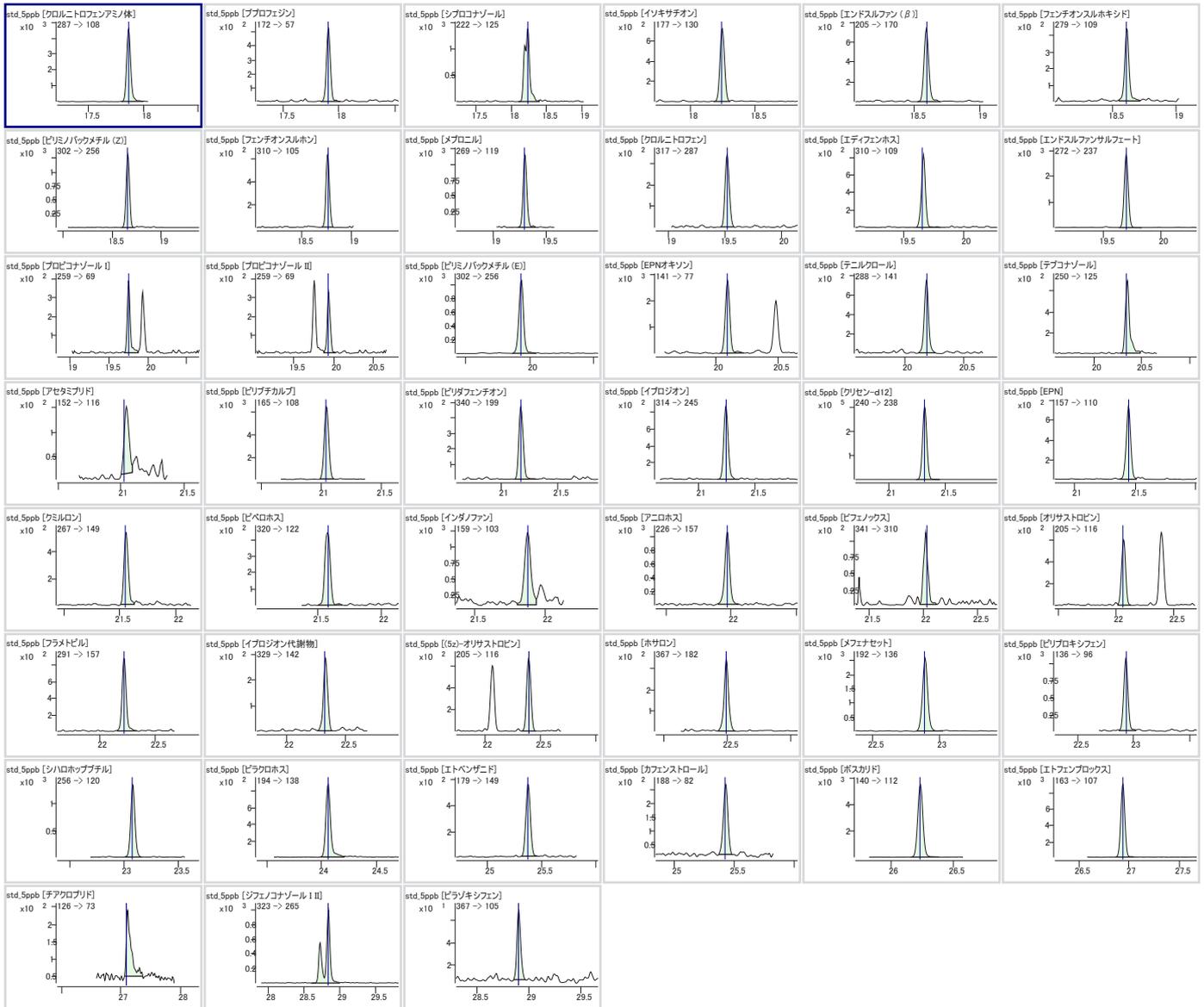


図 2 (続き) . 農薬 5 ppb の MRM クロマトグラム

まとめ

MMI 注入口と水素キャリアガスを用いた水道農薬の分析を行ったところ、検量線のタイプによっては一部の農薬で真度や精度が少し外れるものがありましたが、概ね妥当性評価ガイドラインを満たす結果を得ることができました。

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。より詳細な情報は、<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538> でご覧いただけます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE10272141

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2022
Printed in Japan, October 4, 2022
5994-5444JAJP