

GC/MS注入口ライナーの農薬・化学物質の定量影響について

○ 松永二美¹⁾， 右田理佐¹⁾， 中島晋也²⁾， 東房健一¹⁾

1) 新川電機 株式会社, 2) 西川計測 株式会社

1. はじめに

近年、環境分析や食品分析の分野では、多くの農薬や化学物質を一斉にGC/MSで測定する機会が多く、これらの分析を行うには使用する装置状態が適切に維持され、目的物質が精度よく検出・測定されることが必要となってくる。一般に装置状態の適切さは、大別すると、注入口・分離カラム・質量検出器（MS）になり、これらのいずれかに劣化や不具合があると、正確な結果が得られない。

また、夾雑物を含む試料測定の場合には注入口のライナー中にグラスウールを使用することもあるが、この場合に目的物質がどのように影響を受けているのかは感覚や経験に委ねているのが現状となっている。

そこで、注入口のライナーの種類及びグラスウールの有無により、その農薬物質や化学物質がどのような挙動を示しているのかをNAGINATAで使用されるシステムパフォーマンスチェック及びクライテリアサンプルを用い、評価した結果、若干の知見が得られたので、ここに報告する。

2. 実験方法

注入口ライナーの違いによる農薬や化学物質の挙動を知るため、数種類の注入口ライナーをGC/MSに装着し、相対定量ソフト（NAGINATA）で使用されるシステムパフォーマンスチェックを利用して、GC/MSの各部位（注入口，カラム，イオン源）での影響やその挙動を観察することとした。

2.1 使用した注入口ライナー及び装置・試薬

① 注入口ライナー

本実験で使用するライナーは、代表的な4種類を用い、それぞれの用途に応じグラスウールのありなしの状況も同時に把握することとした。（Table_1 参照）

Table 1 検討に使用した注入口ライナーとその検討内容

使用ライナー	型番	金額	グラスウール	
			有	無
フロンティアラボ ライナー	FLBRY1-3361	¥25,000,-	○	○
Agilent 標準ライナー	5181-3316, 5062-3587	¥3,900, ¥4,000	○	○
Agilent ストレートライナー	5188-6574	¥2,700	○	-*
他社 ストレートライナー	-	-	○	-*

*：ストレートライナーのウール無しは一般的な使用が少ないので本試験では省略した。

② 装置及び試薬

(1) GC/MS装置：Agilent5975：アジレント・テクノロジー(株)

測定条件 カラム：HP-5MS 30m×0.25mm×0.25um

昇温条件 70°C(2分)～20°C/分～150°C(0分)～3°C/分～

200°C(0分)～8°C/分～280°C(10分)

注入口 クロロピリホスメチルの保持時間を16.593分に設定するRTLを使用

測定モード SCAN (35～550amu)

(2) GC/MSスクリーニング分析ソフト：NAGINATA Ver.2：西川計測(株)

(3) 装置診断用チェックサンプル：NAGINATA用クライテリアサンプル：林純薬工業(株)

Table_3 システムパフォーマンスチェックの結果

各部位&化合物名	フロンティアラボライナー		Agilent 標準ライナー				ストレートライナー(Agilent, 他社)			
	A:ウールなし	A':ウールあり	B:ウールなし	B':ウールあり	C':ウールあり	D':ウールあり				
注入口・ライナー	カプタホール PASS PASS	RF RF	PASS PASS	RF RF	RF RF	RF RF	RF RF	RF RF	RF RF	RF RF
カラム(注入口側)	イソキサチオン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	2,4-ジクロロアニリン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	2,4-ジニトロアニリン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	ペンタクロロフェノール	PASS PASS	RF RF	PASS PASS	PASS PASS	RF TL	RF TL	RF TL	RF TL	RF TL
シマジン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	
カラム(MS側)	フェニトロチオン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
イオン源	デカフルオロトリフェニルホスフィン	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
その他(感度等)	2,6-ジクロロフェノール	PASS PASS	PASS PASS	TL PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	2,6-ジメチルアニリン	PASS PASS	PASS PASS	PASS TL	PASS TL	PASS TL	PASS TL	PASS TL	PASS TL	PASS TL
	ベンゾチアゾール	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	フタル酸ブチルベンジル	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	フタル酸ジエチル	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	トリブチリン酸	PASS PASS	RF RF	TL PASS	RF PASS	RF PASS	RF PASS	RF PASS	RF PASS	RF PASS
	トリ(2-クロロエチル)リン酸	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
保持時間	クロロビトリスメチル	PASS PASS	RT PASS	PASS PASS	RT PASS	PASS PASS	RT PASS	PASS PASS	RT PASS	RT PASS
内部標準物質	1,4-ジクロロベンゼン-d4	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	4-クロロトルエン-d4	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	アセナフテン-d10	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	クリセー-d12	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	フルオランテン-d10	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	ナフタレン-d8	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
	ペリレン-d12	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS
フェナトリン-d10	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	PASS PASS	

注) RF: 定量値, TL: テーリング度, RT: リテンションタイムが、それぞれの評価値を超過したもの。

Table 3のシステムパフォーマンスチェックの結果のうち、定量値 (RF) とテーリング度 (TL) を代表として、次に、詳細に解析した。

3.2 定量値 (RF) の比較

システムパフォーマンスレポート中の定量値 (RF) の詳細をTable_4 に示した。これより、注入口ライナーにウールを入れることにより、カプタホールやペンタクロロフェノールの分解が生じ、特に定量値が極端に小さくなっていることが認められている。参考にカプタホールのイオンクロマトグラムをFig. 2 に添付した。

Table_4 システムパフォーマンスチェックの詳細 (RF)

各部位&化合物名		イオン	下限値	上限値	A	A'	B	B'	C'	D'
注入口・ライナー	カプタホール	79	0.70		0.89	0.07	0.91	0.01	0.01	0.00
	イソキサチオン	177	0.70		0.76	0.99	0.75	0.73	0.88	0.55
カラム(注入口側)	2,4-ジクロロアニリン	161	0.70		1.24	1.04	1.23	1.23	1.21	1.18
	2,4-ジニトロアニリン	183			1.25	1.27	1.20	0.11	0.41	1.03
	ペンタクロロフェノール	266	0.50		1.37	0.25	1.27	0.05	0.02	0.22
	シマジン	201	0.70		1.18	1.27	1.15	1.19	1.30	1.27
カラム(MS側)	フェニトロチオン	277	0.70		1.09	1.16	1.05	0.86	1.08	0.99
イオン源	デカフルオロトリフェニルホスフィン	198			0.84	0.89	0.86	0.85	0.91	0.87
その他(感度等)	2,6-ジクロロフェノール	162	0.70	1.30	1.03	1.06	1.01	0.98	0.87	0.98
	2,6-ジメチルアニリン	121	0.70	1.30	1.12	1.11	1.12	1.11	1.00	1.08
	ベンゾチアゾール	135	0.70	1.30	1.10	1.11	1.10	1.10	1.07	1.06
	フタル酸ブチルベンジル	149	0.70	1.30	0.92	0.93	0.92	0.86	0.97	0.88
	フタル酸ジエチル	149	0.70	1.30	1.03	1.04	1.01	1.01	1.04	1.05
	トリブチリン酸	99	0.70	1.30	1.26	1.47	1.24	1.30	1.53	1.36
	トリ(2-クロロエチル)リン酸	249	0.70	1.30	0.98	0.99	0.94	0.90	1.10	0.95

注) A: フロンティアラボライナー ウールなし A': フロンティアライナーウールあり B: Agilent 標準ライナーウールなし
B': Agilent 標準ライナーウールあり C': Agilent ストレートライナーウールあり D': 他社ストレートライナーウール

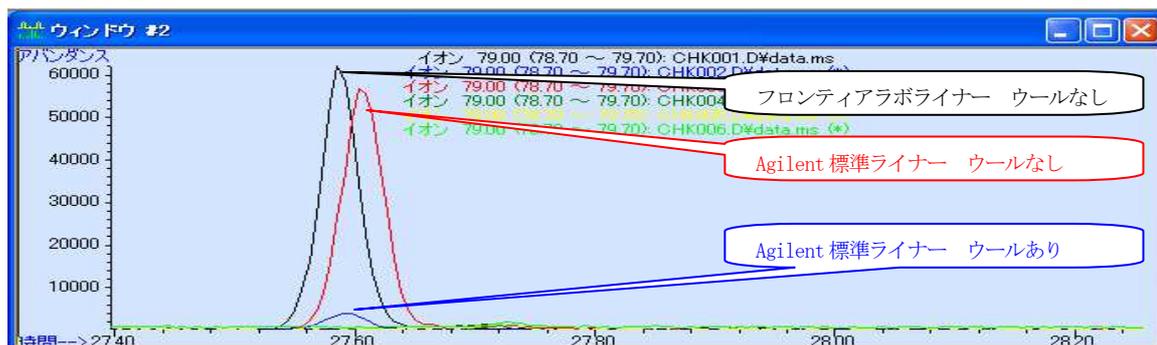


Fig. 2 カプタホールのクロマトグラム

3.3 テーリングの比較

システムパフォーマンスレポート中のテーリング度 (TL) の詳細をTable_5 に示した。ここでは、前述での検出状態を踏まえての解析が必要であるものの、各ライナー及びウールのあり・なしに大きな傾向は認められず、ほぼ、満足する値となっていた。ペンタクロロフェノールのイオンクロマトグラムをFig. 3に添付した。

Table_5 システムパフォーマンスチェックの詳細 (TL)

各部位 & 化合物名		イオン	下限値	A	A'	B	B'	C'	D'
注入口・ライナー	カプタホール	79		1.09	0.78	1.13	0.95	2.77	1.75
	イソキサチオン	177		0.77	1.02	1.05	0.76	0.90	0.88
カラム(注入口側)	2,4-ジクロロアニリン	161	3.00	1.51	1.54	2.34	1.33	0.93	1.65
	2,4-ジニトロアニリン	183	3.00	0.95	0.83	1.05	0.99	1.06	0.99
	ペンタクロロフェノール	266	3.00	1.19	2.54	1.10	3.42	0.95	2.31
	シマジン	201	1.50	0.90	0.85	0.76	0.99	0.91	0.90
カラム(MS側)	フェントロチオン	277		0.89	0.87	0.76	0.90	0.97	0.86
イオン源	デカフルオロトリフェニルホスフィン	198		1.09	1.10	0.91	0.95	0.87	0.91
その他(感度等)	2,6-ジクロロフェノール	162	4.00	1.85	2.48	4.20	1.92	3.69	2.52
	2,6-ジメチルアニリン	121	4.00	1.74	2.02	3.36	3.42	2.41	2.38
	ベンゾチアゾール	135	4.00	1.88	1.89	2.89	1.99	1.96	1.45
	フタル酸ブチルベンジル	149	1.50	1.04	0.94	1.02	0.97	0.98	1.01
	フタル酸ジエチル	149	1.50	1.03	0.96	1.11	0.99	0.97	0.88
	トリフェニル酸	99	1.50	1.28	1.13	1.33	1.21	1.03	1.10
	トリ(2-クロロエチル)リン酸	249	1.50	1.01	1.10	1.31	1.17	0.72	0.95

注) A : フロンティアラボライナー ウールなし A' : フロンティアライナーウールあり B : Agilent 標準ライナーウールなし
 B' : Agilent 標準ライナーウールあり C' : Agilent ストレートライナーウールあり D' : 他社ストレートライナーウール

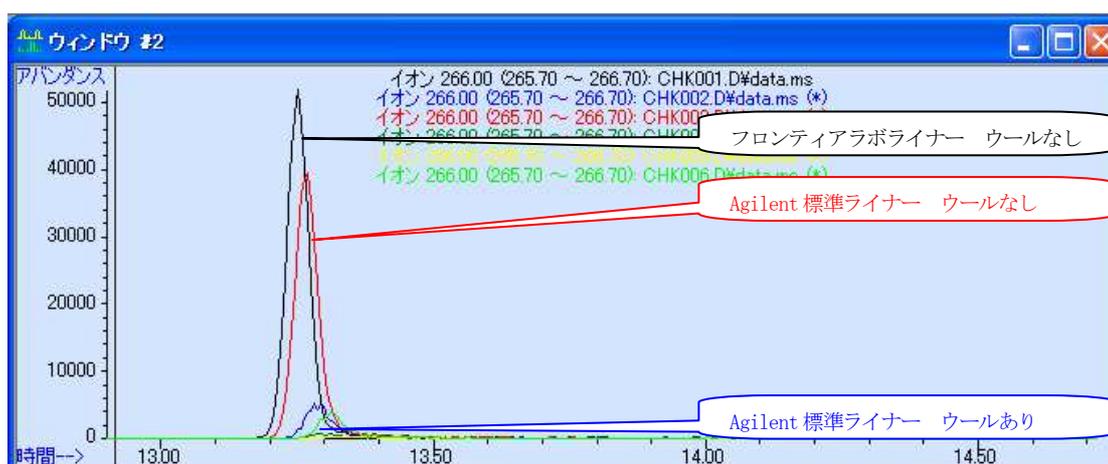


Fig. 3 ペンタクロロフェノールのイオンクロマトグラム

5. まとめ

NAGINATA で使用されるシステムパフォーマンスチェック及びクライテリアサンプルを用い、注入口のライナーの種類及びガラスウールの有無により、その農薬物質や化学物質がどのような挙動を示しているのかを評価した結果、以下のことが確認できた。

- ① 総合的には、フロンティアラボライナー>Agilent 標準ライナーの順に検出、テーリング度など良好な状態を示していた。
- ② 化合物では、注入口の劣化の指標であるカプタホールやペンタクロロフェノールの検出も同様にフロンティアラボのライナーが良好であるものの、ガラスウールを充填すると、その検出が極端に抑制された。
- ③ 環境分析項目であるイソキサチオン、シマジン及びフェントロチオンは、特に大きな変化が認められない結果を示したが、キャプタンはカプタホールと同様な挙動を示すと考えられ、要注意である。

以上の結果から、GC/MS で測定する物質にもよるが、測定結果を左右する注入口ライナーの選択には注意が必要であり、特に、試料中の夾雑物除去のために充填されるガラスウールには、十分に検討(ガラスウールの種類、充填当初、なじませた状態など)が必要であると思われる検討結果であった。