

繊維製品でのディルドリン分析法の検討 (GC-MSによる測定について)

山口 玲子、宮本 廣

1 はじめに

有害物質を含む家庭用品の検査のうち、繊維製品のディルドリンについては、公定法を一部改変しキャピラリーカラムを用いてGC-ECDで測定を行ってきた。しかしGC-ECDの老朽化に伴い、他の分析機器による測定方法が必要と考え、今回ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MSという)による測定方法^{文献1)}を検討し、試験法の妥当性評価^{文献2)}をしたので報告する。

2 測定法の概要

試料からメタノールでディルドリンを抽出し、メタノールを15%エチルエーテルヘキサン溶液に置換する。カラム精製後15%エチルエーテルヘキサン溶液で溶出し、濃縮・乾固後定容して、GC-MSで測定する。

3 検体

検体は、平成21年度家庭用品試買検査の検体として搬入された繊維製品を使用した。

4 試薬・試液

メタノール：試薬特級
ヘキサン：残留農薬試験用
ジエチルエーテル：残留農薬試験用
ディルドリン標準品：残留農薬試験用
フェナントレン-d10標準品：水質試験用
15%エチルエーテル・ヘキサン溶液
フロリジルミニカートリッジカラム
(Sep-pak plus Florisil Cartridges)

5 GC-MS 分析条件

GC-MS：島津製作所 QP2010
カラム：DB-5MS 長さ 30m
内径 0.25 mm
膜厚 0.25 μm

スプリットレス分析

Total flow：30mL/min
Purge flow：5mL/min
Purge time：1.2min

Injector 温度：280

イオン源温度：200

Interface 温度：230

モニターイオン

ディルドリン：m/z=345

フェナントレン-d10：m/z=188

サンプル量：1 μL

6 抽出方法

試験溶液作製は、従来の分析方法と同様に行った。試料1.0gをなす型フラスコに量りとり、メタノール40mLを加えてよく攪拌後、還流冷却器を付け、70℃の水浴中で30分間加温した。加温後、温時ろ過して50mLメスフラスコにとり、器具をメタノールで洗いながら定容して試験溶液とした。

試験溶液2.5mL分取し濃縮・乾固後、残留物に15%エチルエーテルヘキサン溶液0.5mL加えて溶解した。この溶液をフロリジルミニカートリッジカラムに負荷後、15%エチルエーテルヘキサン溶液10mLで溶出し全量採取した。再び濃縮・乾固し、残留物を15%エチルエーテルヘキサン溶液0.5mLで溶解した。このうち200 μLをGCサンプル瓶に採取し、内部標準溶液1 μLを加えてGC-MS分析用試料とした(図1)。

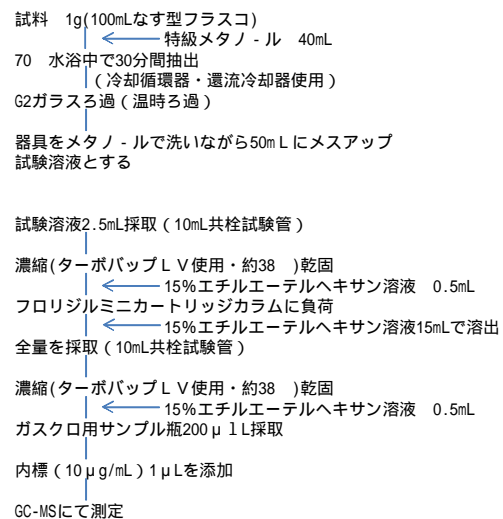


図 1 抽出方法

分析機器にGC-MSを採用するにあたり、内部標準物質を使用し、フロリジルミニカートリッジカラムで抽出

液を精製することとした文献¹⁾。

今回の検討では添加回収試験・枝分かれ試験を行い、添加量が 15 μg、計算濃度が 1.5 μg/mL となるように標準液を添加した。

7 検量線の作製

ディルドリン標準品 20mg を 100mL 褐色メスフラスコに精密に量りとり、ヘキサンで溶解・定容して 200 μg/mL 標準原液とした。この標準原液 1.5mL を 10mL 褐色メスフラスコに精密に量りとり、ヘキサンで定容して 30 μg/mL 標準溶液を作製し、これをヘキサンで希釈して、3.0、1.5、0.3 μg/mL の標準溶液系列を作製した。

内部標準物質はフェナントレン-d10 標準品 10mg を 100mL 褐色メスフラスコに精密に量りとり、ヘキサンで溶解・定容して 100 μg/mL 内部標準原液とした。これをヘキサンで 10 μg/mL に希釈して内部標準溶液とした。

8 添加回収試験

5 検体に添加回収試験を行い、93.7～108.7%の回収率(真度)であった。真度は 70～120%で分析方法として妥当性があると評価できる文献²⁾(図 2)。

添加回収試験					
濃度 (μg/mL)	面積値	内標面積値	内標比	濃度 (μg/mL)	回収率 (%)
0.3	4700	53017	0.09		
1.5	24233	58822	0.41		
3	49639	60452	0.82		
添加1	23510	60638	0.39	1.41	93.7
添加2	17741	42846	0.41	1.50	100.1
添加3	20944	51641	0.41	1.47	98.1
添加4	19714	45681	0.43	1.57	104.5
添加5	21172	47184	0.45	1.63	108.7

添加量 15 μg
計算濃度 1.5 μg/mL

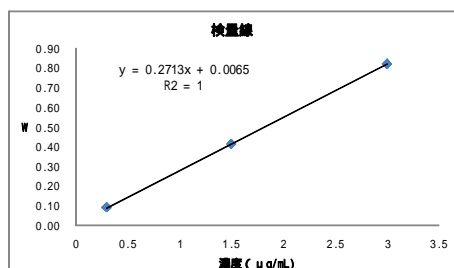


図 2 添加回収試験

9 枝分かれ試験

2 検体で 5 日間の枝分かれ試験を行った。併行精度は 1.62%と 1.58%、室内精度は 3.80%と 5.44%であった。各分析値が 0.1 以上なので併行精度は 10%未満、室内精度は 15%未満で分析方法として妥当性があると評価できる文献²⁾(図 3)。

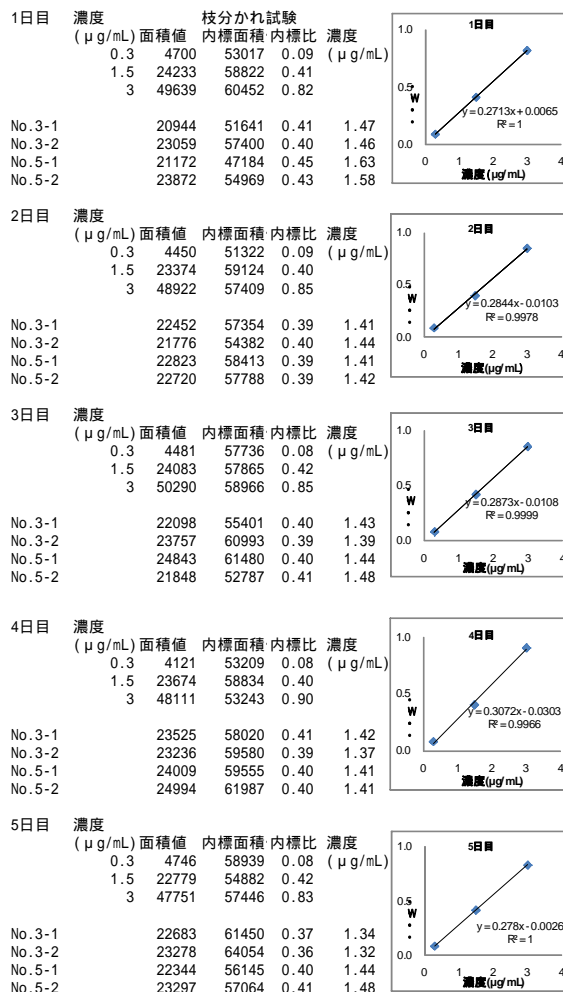


図 3 枝分かれ試験

10 まとめ

有害物質を含む家庭用品の検査のうち、繊維製品のディルドリンを GC-MS で測定する分析方法を検討し、真度・併行精度・室内精度共に妥当性があると評価できたため標準作業書に追加した。

違反が疑われる場合には公定法であるパックドカラムを用いて GC-ECD で測定する方法で検査する必要がある。

参考文献

- 『有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例』
岡山県環境保健センター年報 31、141-147、2007
- 『食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン』
食安発第 1115001 号 平成 19 年 11 月 15 日