# オンラインSPE-GC/MSMSによる水質農薬分析(2)

## はじめに

水質農薬分析における固相抽出操作について、従来は手作業にて、固相コンディショニング～検水負荷～固相洗浄～脱水乾燥～溶出～測定バイアルに入れ替えの後、GC-MS測定を行っている。新たに開発したオンライン固相抽出-GC/MSシステムを用いることで、自動固相抽出装置からの溶出液をGCに直接注入し、全行程の自動化を実現した。今回は、実サンプル（河川水）を用いて当該システムの評価を行ったので報告する。

## 実験方法

**農薬**

林純薬69種混合標準溶液 990-56008
林純薬48種混合標準溶液 990-56192
関東化学 プロチオホス, クロロニトロフェンアミノ体

**●内標**

・ダイアジノン-$d_{10}$, フェナントレン-$d_{10}$

**●河川水添加回収試験**

・試料：紀ノ川（SSを除去したもの）
　添加 0.01μg/L(15%MeOH)
・0.5 mL 採取, n=5

SGI-P100 — LVI-S250 — Agilent 7890 / 7000C

“製品画像は、アジレント・テクノロジー株式会社の許可を得て掲載しております。また、他への無断転載はかたくお断りします。“

## 前処理フロー

**SGI-P100（AiSTI Science）**

試料 0.5mL

コンディショニング
アセトン-ヘキサン
アセトン
5%MeOH/水

固相：Flash-SPE HLB-4mg

洗浄：15%MeOH水

乾燥：1min

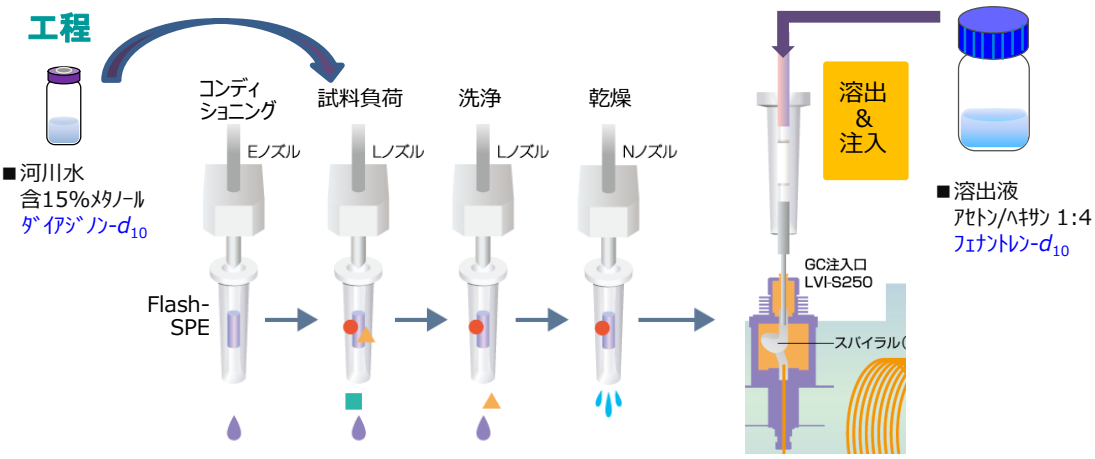
溶出：アセトン-ヘキサン 40μL

GCへ全量注入

## 測定条件

| | |
|---|---|
| **PTV Injector** | **LVI-S250(AiSTI Science)** |
| Insert | Spiral Insert |
| Injector Temp. | 70℃(0.4min)-120℃/min-240℃-50℃/min-290℃(28min) |
| **GC/MSMS** | **Agilent 7890B / Agilent 7000C** |
| Column | VF-5ms, 0.25mm X 30m, df;0.25μm |
| C. Oven Temp. | 60℃(4min)-20℃/min-200℃-5℃/min-290℃-10℃/min-310℃(3min) |
| Inlet Mode | Solvent Vent Mode |
| Vent | 70kPa, 150mL/min, **0.4min** |
| Parge Flow | 50ml/min, 4min |
| Transferline Temp. | 280℃ |
| Ion Sourse Temp. | 280℃ |
| MS Method | MRM |

## 工程



SGI-P100
for SPE-GC system

Sample

Information

参考文献
第50回日本水環境学 会年会要旨集

「水質農薬分析におけるオンラインSPE-GC/MSシステムの評価」

アジレント・テクノロジー
○杉立久仁代、佐久井徳広、中村貞夫
アイスティサイエンス
佐々野僚一、船倉洋、内田滋

AiSTI SCIENCE

Product

SPE-GCインターフェース
SGI-P100
固相カートリッジ
Flash-SPE HLB-4
GC大量注入装置
LVI-S250

株式会社アイスティサイエンス
www.aisti.co.jp
お問い合わせ先
TEL. 073-475-0033
E-Mail;as@aisti.co.jp

## 表.河川水の添加回収試験および再現性の結果

添加濃度：0.01μg/L

| No. | 農薬成分名 | 決定係数 ($r^2$) | 平均回収率(%) | RSD(%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | ジクロルボス | 0.9998 | 106 | 7.0 |
| 2 | ジクロベニル | 0.9999 | 107 | 1.9 |
| 3 | エトリジアゾール | 0.9999 | 126 | 3.4 |
| 4 | トリクロルホン | 0.9960 | 118 | 31.4 |
| 5 | クロロネブ | 1.0000 | 105 | 3.2 |
| 6 | イソプロカルブ | 1.0000 | 98 | 3.4 |
| 7 | モリネート | 1.0000 | 107 | 7.3 |
| 8 | フェノブカルブ | 0.9999 | 106 | 3.0 |
| 9 | プロポクスル | 0.9999 | 92 | 4.3 |
| 10 | トリフルラリン | 0.9994 | 110 | 11.5 |
| 11 | ベンフルラリン | 0.9990 | 99 | 10.5 |
| 12 | カズサホス | 0.9999 | 113 | 3.0 |
| 13 | ペンシクロン | 0.9999 | 103 | 2.1 |
| 14 | ジメトエート | 0.9998 | 102 | 4.0 |
| 15 | シマジン | 0.9999 | 118 | 7.1 |
| 16 | ダイアジノン　オキソン | 0.9997 | 108 | 3.8 |
| 17 | アトラジン | 0.9999 | 114 | 4.1 |
| 18 | ダイアジノン | 0.9999 | 107 | 11.9 |
| 19 | シアノホス | 0.9998 | 97 | 2.8 |
| 20 | プロピザミド | 0.9999 | 125 | 3.5 |
| 21 | ピロキロン | 0.9999 | 115 | 15.0 |
| 22 | ジスルホトン | 0.9998 | 110 | 12.5 |
| 23 | クロロタロニル | 0.9987 | 74 | 4.4 |
| 24 | イプロベンホス | 0.9999 | 107 | 2.0 |
| 25 | トルクロホスメチルオキソン | 0.9996 | 106 | 2.1 |
| 26 | ジクロフェンチオン | 0.9999 | 111 | 2.4 |
| 27 | テルブカルブ | 0.9999 | 111 | 5.1 |
| 28 | ベンフレセート | 0.9999 | 107 | 4.6 |
| 29 | フェニトロチオンオキソン | 0.9969 | 94 | 9.0 |
| 30 | ブロモブチド | 0.9998 | 121 | 14.4 |
| 31 | マラオキソン | 0.9983 | 88 | 4.3 |
| 32 | プロパニル | 0.9997 | 106 | 6.6 |
| 33 | クロルピリホスメチル | 0.9998 | 109 | 8.1 |
| 34 | メトリブジン | 0.9997 | 118 | 7.4 |
| 35 | シメコナゾール | 0.9997 | 96 | 9.3 |
| 36 | アラクロール | 0.9999 | 101 | 9.4 |
| 37 | トルクロホスメチル | 0.9998 | 109 | 4.8 |
| 38 | シメトリン | 0.9992 | 145 | 10.0 |
| 39 | メタラキシル | 0.9999 | 108 | 3.5 |
| 40 | アメトリン | 0.9997 | 126 | 12.4 |
| 41 | シンメチリン | 0.9980 | 91 | 35.9 |
| 42 | ジチオピル | 0.9998 | 102 | 5.1 |
| 43 | プロメトリン | 0.9998 | 126 | 9.5 |
| 44 | フェンチオンオキソン | 0.9993 | 112 | 3.1 |
| 45 | ピリミホスメチル | 0.9999 | 112 | 4.4 |
| 46 | フェニトロチオン | 0.9992 | 111 | 8.6 |
| 47 | ジメチルビンホス (E) | 0.9990 | 106 | 8.3 |
| 48 | マラチオン | 0.9996 | 117 | 5.1 |
| 49 | エスプロカルブ | 0.9998 | 118 | 6.0 |
| 50 | クロルピリホスオキソン | 0.9935 | 128 | 12.8 |
| 51 | ブロマシル | 0.9995 | 132 | 11.2 |
| 52 | メトラクロール | 0.9998 | 110 | 4.7 |
| 53 | クロルピリホス | 0.9998 | 104 | 8.8 |
| 54 | チオベンカルブ | 0.9998 | 128 | 9.7 |
| 55 | ジメチルビンホス (Z) | 0.9995 | 113 | 5.0 |
| 56 | フェンチオン | 0.9995 | 104 | 3.4 |
| 57 | キノクラミン | 0.9989 | 104 | 10.4 |
| 58 | クロルタールジメチル | 0.9997 | 119 | 4.8 |
| 59 | イソフェンホスオキソン | 0.9988 | 112 | 2.2 |
| 60 | シアナジン | 0.9990 | 124 | 7.9 |
| 61 | テトラコナゾール | 0.9998 | 76 | 13.3 |
| 62 | フサライド | 0.9998 | 88 | 9.3 |
| 63 | ホスチアゼートＩII | 0.9993 | 114 | 4.9 |
| 64 | ペンディメタリン | 0.9985 | 101 | 6.5 |
| 65 | チアメトキサム | 0.9994 | 98 | 20.8 |
| 66 | シプロジニル | 0.9998 | 125 | 4.9 |
| 67 | ジメタメトリン | 0.9998 | 129 | 1.6 |
| 68 | イソフェンホス | 0.9997 | 108 | 1.7 |
| 69 | フェントエート | 0.9994 | 111 | 4.1 |
| 70 | トリフルミゾール | 0.9994 | 77 | 14.1 |
| 71 | プロシミドン | 0.9998 | 108 | 6.1 |
| 72 | ブタミホスオキソン | 0.9973 | 112 | 2.5 |
| 73 | ジメピペレート | 0.9996 | 110 | 3.7 |
| 74 | キャプタン | 0.0227 | - | - |
| 75 | プロパホス | 0.9992 | 113 | 4.7 |
| 76 | メチダチオン | 0.9991 | 114 | 3.5 |
| 77 | ブタクロール | 0.9996 | 112 | 5.3 |
| 78 | テトラクロルビンホス | 0.9992 | 112 | 2.3 |
| 79 | パクロブトラゾール | 0.9997 | 94 | 5.0 |
| 80 | ブタミホス | 0.9987 | 118 | 1.4 |
| 81 | フルトラニル | 0.9993 | 113 | 3.7 |
| 82 | ナプロパミド | 0.9995 | 108 | 9.0 |
| 83 | プロチオホス | 0.9996 | 91 | 7.1 |
| 84 | プレチラクロール | 0.9995 | 92 | 6.8 |
| 85 | メトミノストロビン (E) | 0.9994 | 131 | 4.0 |
| 86 | イソキサチオンオキソン | 0.9903 | 121 | 10.8 |
| 87 | イソプロチオラン | 0.9997 | 114 | 3.9 |
| 88 | チフルザミド | 0.9992 | 139 | 6.5 |
| 89 | ウニコナゾール p | 0.9998 | 98 | 4.9 |
| 90 | フェンチオンオキソンスルホキシド | 0.9959 | 108 | 12.7 |
| 91 | ブプロフェジン | 0.9999 | 120 | 11.7 |
| 92 | フェンチオンオキソンスルホン | 0.9942 | 133 | 13.8 |
| 93 | クロロニトロフェンアミノ体 | 0.9874 | - | - |
| 94 | イソキサチオン | 0.9981 | 118 | 3.7 |
| 95 | シプロコナゾール | 0.9998 | 89 | 2.8 |
| 96 | ピリミノバックメチル (Z) | 0.9999 | 101 | 5.5 |
| 97 | フェンチオンスルホキシド | 0.9987 | 97 | 5.0 |
| 98 | フェンチオンスルホン | 0.9989 | 108 | 4.0 |
| 93* | クロロニトロフェンアミノ体イミン | 0.9989 | - | - |
| 99 | メプロニル | 0.9993 | 108 | 3.1 |
| 100 | クロロニトロフェン | 0.9998 | 90 | 5.5 |
| 101 | プロピコナゾールＩ | 0.9998 | 104 | 3.6 |
| 102 | エディフェンホス | 0.9980 | 97 | 5.1 |
| 103 | ピリミノバックメチル (E) | 0.9996 | 104 | 2.4 |
| 104 | プロピコナゾール II | 0.9999 | 106 | 1.8 |
| 105 | エンドスルファンサルフェート | 0.9998 | 108 | 3.8 |
| 106 | EPNオキソン | 0.9962 | 106 | 4.5 |
| 107 | テニルクロール | 0.9999 | 102 | 4.7 |
| 108 | テブコナゾール | 0.9998 | 90 | 2.5 |
| 109 | ピリブチカルブ | 0.9996 | 96 | 0.9 |
| 110 | ピリダフェンチオン | 0.9982 | 105 | 3.1 |
| 111 | イプロジオン | 0.9994 | 110 | 5.3 |
| 112 | アセタミプリド | 0.9978 | 97 | 25.6 |
| 113 | ピペロホス | 0.9986 | 108 | 4.8 |
| 114 | EPN | 0.9988 | 96 | 0.9 |
| 115 | クミルロン | 0.9980 | 129 | 14.5 |
| 116 | オリサストロビン | 0.9986 | 119 | 0.7 |
| 117 | アニロホス | 0.9979 | 119 | 2.8 |
| 118 | インダノファン | 0.9997 | 101 | 14.4 |
| 119 | ビフェノックス | 0.9987 | 104 | 14.8 |
| 120 | フラメトピル | 0.9996 | 124 | 2.5 |
| 121 | ホサロン | 0.9986 | 109 | 5.2 |
| 122 | ピリプロキシフェン | 0.9999 | 86 | 3.2 |
| 123 | シハロホップブチル | 0.9998 | 96 | 2.1 |
| 124 | メフェナセット | 0.9992 | 101 | 1.3 |
| 125 | ピラクロホス | 0.9978 | 119 | 2.5 |
| 126 | エトベンザニド | 0.9992 | 99 | 3.7 |
| 127 | カフェンストロール | 0.9974 | 118 | 4.5 |
| 128 | ボスカリド | 0.9997 | 101 | 1.2 |
| 129 | エトフェンプロックス | 0.9989 | 108 | 6.7 |
| 130 | チアクロプリド | 0.9971 | 84 | 25.1 |
| 131 | ジフェノコナゾールＩII | 0.9997 | 91 | 2.6 |
| 132 | ピラゾキシフェン | 0.9989 | 89 | 24.4 |

＊精製水に標準溶液を添加し、オンラインSPE-GC/MS/MSにより検量線を作成しました。
　濃度は0.01～1μg/Lの 7点です。（内標による補正は行っておりません）

＊クロロニトロフェンアミノ体イミンとはクロロニトロフェンアミノ体とアセトンによる反応生成物です。

＊本実験はアジレント・テクノロジー株式会社との共同によるものです。