

水質農薬分析におけるオンライン SPE-GC/MS システムの開発

アイスティサイエンス ○佐々野僚一、船倉洋、内田滋
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

Development of Online SPE-GC/MS System for pesticides analysis in water,
by Ryoichi SASANO, Hiroshi FUNAKURA and Shigeru UCHIDA (AiSTI SCIENCE), Kuniyo SUGITATE,
Norihiro SAKUI and Sadao NAKAMURA (Agilent Technologies)

1. はじめに

従来の水質農薬分析では大量の試料を固相で濃縮し溶出液の一部を GC へ注入している。そこで演者らは固相に保持した目的成分を溶出しながら GC へ全量注入することで試料量を少量化し前処理から測定までのオンラインを達成した。本研究では本システムを水質農薬分析に適用することを目的として、各工程の最適条件の検討を行ったので報告する。

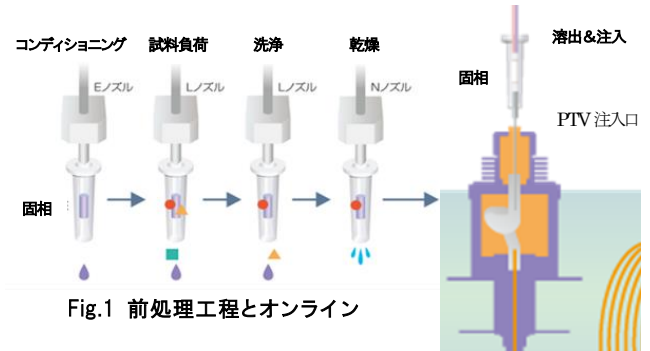


Fig.1 前処理工程とオンライン

2. 実験方法

固相：Flash-SPE HLB-4mg (アイスティ社)

試料量：0.5 mL

溶出液：アセトン-ヘキサン (1/4)

SPE-GC システム：SGI-P100 (アイスティ社)

PTV 注入口装置：LVI-S250 (アイスティ社)

GC-MS/MS：7000C (アジレント社)

3. 実験結果

3-1. 乾燥時間の最適化: 乾燥時間を 15, 30, 45, 60, 120 秒として、最適条件を検討した。15 秒ではジメトエートやオキソン体などの極性が高い農薬の回収率が悪かった。一方 30, 45, 60, 120 秒においてはほとんど差異がなかった。結果、60 秒を最適条件とした。

3-2. 溶出量の最適化: 溶出量を 10, 20, 30, 40, 50 μ L として、最適条件を検討した。溶出量 20 μ L で約 85%、30 μ L で約 95%、40 μ L で約 100%の回収率であった。結果 40 μ L を最適条件とした。

3-3. 添加回収試験

各農薬 1.25pg/ μ L 混合標準溶液 40 μ L を直接 GC-MS に注入して得られたピーク面積値 (絶対量: 50pg) と各農薬 1pg/ μ L(0.1ppb)の精製水添加試料 0.5mL を本システムで測定して得られたピーク面積値 (絶対量: 50pg) から回収率を導いた。得られた平均回収率と RSD (n=9) を Table 1 に示す。

4. 結論

従来時間と手間がかかっていた水質農薬分析が、本システムを用いることで、分解性の高い一部の農薬を除き、良好な回収率と再現性を全自動オンラインで得ることがわかった。

Table 1 精製水を用いた添加回収試験結果

No.	農薬名	回収率	RSD	No.	農薬名	回収率	RSD
1	ジクロルボス	102	5.6	61	イソフェンホス	104	2.8
2	ジクロベニル	108	2.4	62	フェントエート	101	3.2
3	エトリジアゾール	111	4.3	63	プロシミドン	102	3.3
4	クロネブ	97	2.3	64	ブタミホスオキソン	122	3.6
5	イソプロカルブ	104	2.5	65	ジメピベレート	106	3.5
6	モリネート	99	3.9	66	プロバホス	109	1.0
7	フェノプロカルブ	103	2.1	67	メチルダチオン	112	2.4
8	プロボクスル	99	3.9	68	ブタクロール	97	6.0
9	トリフルラリン	70	12.5	69	テトラクロルピホス	106	2.3
10	ベンフルラリン	68	11.7	70	バクロプロラゾール	100	2.3
11	カズサホス	108	2.0	71	ブタミホス	99	3.8
12	ベンシクロン	99	2.2	72	ナプロバミド	113	1.3
13	ジメトエート	65	6.4	73	フルトラニル	111	1.5
14	シマジン	94	2.7	74	プレチラクロール	108	1.6
15	ダイアジノン オキソン	104	2.4	75	メトミノストロピン (E)	106	0.8
16	アトラジン	96	2.8	76	イソキサチオン	155	12.1
17	ダイアジノン-d10	100	2.7	77	イソプロチオラン	110	2.0
18	ダイアジノン	97	5.5	78	チフルザミド	104	2.7
19	シアノホス	107	2.3	79	ウニコナゾール p	102	1.7
20	プロピザミド	105	1.8	80	フェンチオンオキソンスルホキシド	61	7.5
21	ピロキロン	100	3.5	81	プロプロフェジン	97	8.8
22	ジスルホトン	77	7.0	82	フェンチオンオキソンスルホン	89	6.0
23	イプロベンホス	109	2.5	83	イソキサチオン	113	2.9
24	ジクロフェンチオン	78	9.3	84	シプロコナゾール	85	3.6
25	トルクロホスメチルオキソン	109	1.6	85	ピリミノバックメチル (Z)	107	2.0
26	テルブカルブ	103	2.2	86	フェンチオンオキソンスルホキシド	114	5.0
27	ベンフレセート	103	2.6	87	フェンチオンスルホン	107	3.6
28	フェントロチオンオキソン	119	2.6	88	クロロニトロフェン	76	9.5
29	マラオキソン	117	3.5	89	プロピコナゾール I	103	2.2
30	プロモピチド	104	6.4	90	エディフェンホス	108	3.1
31	クロルピリホスメチル	90	8.1	91	ピリミノバックメチル (E)	109	1.4
32	プロバニル	119	3.2	92	プロピコナゾール II	118	2.4
33	メトリアジン	99	4.4	93	エンドスルファンサルフェート	97	3.3
34	シメコナゾール	95	3.5	94	EPNオキソン	119	3.7
35	アラクロール	112	3.7	95	テニルクロール	111	1.5
36	トルクロホスメチル	90	8.9	96	テブコナゾール	98	2.2
37	シンメチリン	114	6.6	97	ビリブチカルブ	90	7.3
38	ジチオピル	88	9.1	98	ビリダフェンチオン	114	2.3
39	メタラキシル	103	4.7	99	イプロジオン	94	6.4
40	フェンチオンオキソン	107	1.9	100	ビペロホス	110	2.4
41	ピリミホスメチル	98	6.5	101	EPN	95	5.4
42	フェントロチオン	108	3.1	102	クミロン	115	8.7
43	ジメチルピホス (E)	104	2.0	103	オリサストロピン	112	2.9
44	マラチオン	110	2.8	104	ビフェノックス	103	3.8
45	エスプロカルブ	93	8.5	105	フラメトピル	112	1.6
46	クロルピリホスオキソン	133	11.2	106	ホサロン	107	3.3
47	プロマシリン	105	6.5	107	ビリプロキシフェン	82	5.8
48	メトラクロール	107	2.5	108	シハロホップブチル	97	1.5
49	クロルピリホス	81	10.2	109	メフェナセート	114	3.9
50	チオベンカルブ	101	4.0	110	ビラクロホス	115	5.3
51	ジメチルピホス (Z)	112	2.2	111	エトベンザニド	119	3.9
52	フェンチオン	90	4.4	112	カフェンストロール	99	4.3
53	クロルタールジメチル	93	6.8	113	ボスカリド	105	3.4
54	キノクラミン	101	1.9	114	エトフェンプロックス	49	5.7
55	イソフェンホスオキソン	119	2.1	115	チアクロプロリド	84	5.2
56	シアナジン	103	4.2	116	ジフェノコナゾール II	83	3.7
57	テトラコナゾール	102	4.8	117	ピラゾキシフェン	92	3.7
58	ホスチアゼート II	116	3.1				
59	フサライド	102	4.4				
60	ペンディメタリン	80	11.2				

*各農薬を試料中濃度0.0001mg/L(0.1ppb)