

## SPE-GC/MSシステムを用いたオンサイトSPEサンプリング法の検討

○佐々野僚一<sup>1</sup>, 浅井智紀<sup>1</sup>, 田代豊<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>アイスティサイエンス, <sup>2</sup>名桜大学国際学群)

### 【はじめに】

従来の水環境モニタリングでは現場で大量の試料水を採取し、それらをラボに持ち帰って前処理を行い、分析している。そのため、試料水の運搬や輸送において労力および費用を要する。そこで本研究では、演者らが開発した SPE-GC/MS システムを用いて試料採取量を極度に少量化することで、現場にて少量の試料水を固相 (SPE) に通してサンプリングし、その固相カートリッジをラボへ持ち帰って分析する方法を検討したので報告する。

### 【方法】

試料: 水中農薬対象混合標準溶液を試料中濃度 0.1 ppb になるように超純水または河川水に添加した。

ミニ固相カートリッジ: Flash-SPE BEP-4mg (アイスティ社製, HLB 同等品)

SPE-GC インターフェース: SGI-P100 (アイスティ社製)

測定装置: GC 大量注入口装置: LVI-S250 (アイスティ社製)、GC/MS/MS: Agilent7890B/7000C

オンサイトSPEサンプリング法: ミニ固相カートリッジをアセトン、5%メタノール-水の順にコンディショニングし、試料水 0.5mL を通水後、5%メタノール-水で洗浄し、空気脱水して、目的成分を固相カートリッジに保持させた。

固相抽出-注入法: 先の固相カートリッジを SPE-GC/MS システムにセットして、以下の自動運転により測定した。セットした固相カートリッジを窒素ガスで 1 分間乾燥し、水分を除去した後、配管とニードルを固相カートリッジに直接連結させ、そのままニードルを注入口へ挿入した。そして、アセトン/ヘキサン 40 $\mu$ L で固相に添加し保持した目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量を

GC/MS へ注入した (Fig.2)。注入した溶出液は胃袋型インサート内に液体状態で保持させながらスプリットパージモードで気化溶媒を排出し目的物質を濃縮させ、スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を GC カラムへ導入して測定した。

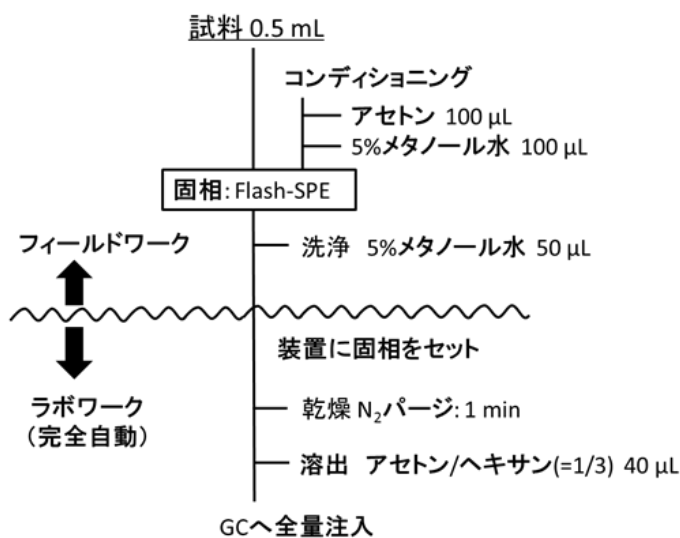


Fig.1. 前処理フロー

### Examination of the on-site SPE sampling method using the SPE-GC/MS system

○Ryoichi Sasano<sup>1</sup>, Tomonori Asai<sup>1</sup>, Yutaka Tashiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AiSTI SCIENCE Co., Ltd. <sup>2</sup>School of International Studies, Meio University

## 【結果と考察】

### 1. 試料の少量化：

従来の水質農薬分析では試料を 500 mL を採取し、固相で濃縮した後、1mL に定容し、その溶出液の一部 (1  $\mu$ L) を GC/MS へ注入している。本 SPE-GC/MS システムで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ができるため、試料量を 0.5mL まで少量化することが可能になる。この試料の少量化により、現場での固相へのサンプリングが可能となった。

### 2. 添加回収試験：

1.25 ppb(pg/ $\mu$ L)の混合標準溶液(アセトン/ヘキサン)40  $\mu$ L を直接 GC/MS に注入して得られたピーク面積値(絶対量: 50 pg)と、混合標準溶液を超純水および河川水に添加した 0.1 ppb(pg/ $\mu$ L)の試料水 500  $\mu$ L をオンサイト SPE サンプリング法により SPE に負荷させて本システムで測定して得られたピーク面積(絶対量: 50 pg)から回収率を導いた。その結果、ほとんどの農薬において回収率は 70~120%で良好な結果を得ることができたが、エトフェンプロックスやトリフルラリンやベンフルラリンなどの LogPow の高い疎水性の農薬や、分解性の高い農薬などの回収率が悪かった。疎水性の高い農薬は試料採取時に使用した容器や試料負荷時に使用したプラスチック製シリンジなどに吸着したことが考えられる。

### 2. 再現性：

混合標準溶液を超純水および河川水に添加した試料水 0.1ppb を本法により 5 回連続で測定して得られたピーク面積値の再現性は、オキソソ体などの不安定な農薬を除いて、R.S.D. (n=5) が 10%以下、リテンションタイムの再現性も良好な結果を得ることができた。

### 3. 直線性：

試料水中濃度が 0.01, 0.1, 1.0ppb になるように混合標準溶液を超純水に添加して調製し、本法に従ってそれぞれを測定したところ、直線性を得ることができた。

### 4. 固相カートリッジでの運搬の影響：

農薬が固相に保持されている状態で運搬または保管した時の影響を調べた。本法により固相に農薬を保持させて、「室温」、「冷蔵」、「冷凍」の環境にて 2 日間放置した後に、それぞれを測定した。その結果、多くの農薬はそれらの環境での差異は見られなかったが、フェンチオン等の一部の分解性の高い農薬は室温において分解が見られた。しかしながら、冷蔵および冷凍状態で保管することで、その分解を抑えることが可能であることが分かった。

### 5. サンプリング誤差について：

サンプリング誤差を小さくするため、従来と同等の試料を採取し、その容器の中で十分に攪拌した後に、0.5mL 分取し、プラスチック製シリンジ (1mL 用) を用いてコンディショニングした固相に負荷させた。



Fig.2.SPE-GC

## 【結論】

SPE-GC/MS システムを用いることで、試料量を極度に少量化でき、現場で固相にサンプリングすることが容易に可能となった。また、固相カートリッジを冷蔵または冷凍状態にして運搬することで農薬の分解を抑えられることが分かった。本法により、試料の運搬手段に固相カートリッジを使用することで、その労力および費用を抑えることができ、遠方のサンプリングにも活用が期待できる。