

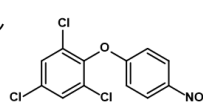
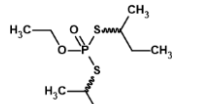
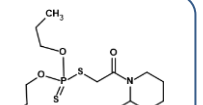


# 高性能イオン源を備えたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムによる河川水中の農薬分析

## はじめに

水道法の水質管理目標設定項目に含まれる農薬類は、対象農薬ごとの管理目標値が定められており、農薬の測定精度においては目標値の1/100濃度での精度確保が要求されます。さらにGS-MS測定対象農薬の中には、目標値が低い成分も含まれており、測定装置の高感度化も求められます。本アプリケーションでは、固相抽出からGC注入までを全自動で行うことができるオンラインSPE-GCとコリジョンセル内のイオン蓄積時間をコントロールできる高性能イオン源を搭載したGC/MS/MSを組み合わせたシステムを用い、固相抽出の自動化による前処理精度の安定化と高感度検出が可能なGC/MS/MSでの測定による目標値が低濃度の対象成分を含んだ農薬類の分析について紹介します。

## 目標値が低い化合物


<p>クロルニトロフェン (CNP) 目標値 0.0001 mg/L</p>  <p>MW: 318.5 LogPow = 3.71 水溶解度: 0.764 mg/L</p>	<p>カズサホス 目標値 0.0006 mg/L</p>  <p>MW: 270.3 沸点: 112-114℃ LogPow = 3.9 水溶解度: 248 mg/L</p>	<p>ピペロホス 目標値 0.0009 mg/L</p>  <p>MW: 353.4 沸点: 250℃ LogPow = 4.3 水溶解度: 25 mg/L</p>
--	--	--

## オンラインSPE-GC/MS/MSシステムの概要

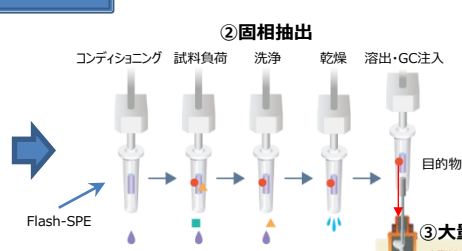
**前処理から測定まで全自動**

**前処理時間: 約10分**

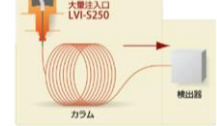
① 試料をバイアルに分注



② 固相抽出



③ 大量注入




① 試料をバイアルに入れSPL-P100にセットします。手作業はこれのみです。

② オンラインシステム専用固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出をします。

③ 固相からの溶出液を大量注入装置LVI-S250を用いて全量GCに注入します。

※2検体目以降は固相抽出と測定はオーバーラップするため実質GCの測定時間で1検体を処理することができます。

**[Flash-SPE]**



- 配管
- プレスフィット構造
- 充填剤
- プレスフィット構造
- コードル

## 実験方法

試料(精製水または河川水) 9mL

- 添加 メタノール 1 mL
- 添加 標準溶液 10μL

1.5mLバイアルに分注

**試験溶液**

↓

SPL-P100にセット

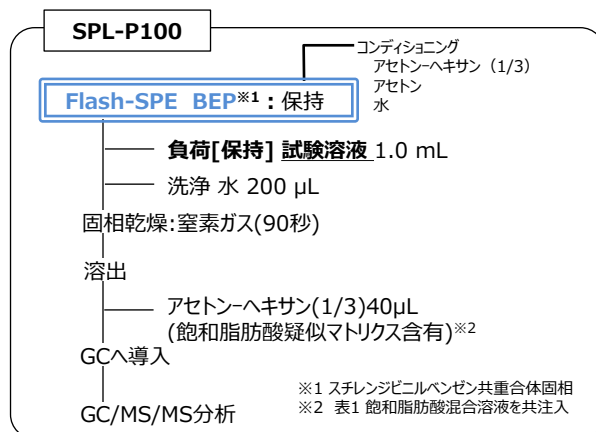


表1 飽和脂肪酸疑似マトリクスの組成

①Octanoic acid(C8)	②Decanoic acid(C10)	③Lauric acid(C12)
④Myristic acid(C14)	⑤Palmitic acid(C16)	⑥Stearic acid(C18)
⑦Arachidic acid(C20)	⑧Behenic acid(C22)	

## Sample



## Information

第30回  
環境化学討論会

「高性能イオン源を備えたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムによる河川水中農薬分析法の検討」

浅井 智紀<sup>1</sup>, 江 潤 卿<sup>2</sup>, 佐々野 僚一<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 株式会社アイスティサイエンス, <sup>2</sup> 日本電子株式会社

## Key Word

固相抽出  
オンラインSPE-GC/  
MS/MS

## AiSTI SCIENCE

## Product

SPL-P100  
LVI-S250  
Flash-SPE BEP

株式会社アイスティサイエンス

〒640-8390  
和歌山市有本18-3  
TEL. 073-475-0033  
FAX. 073-497-5011  
www.aisti.co.jp

## 測定条件

### 【装置】

SPL-P100(アイステイサイエンス)  
LVI-S250(アイステイサイエンス)  
GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)



SPL-P100+LVI-S250(アイステイサイエンス)  
GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)

製品画像は日本電子株式会社の許可を得て掲載しています。

### 【GC/MS/MS条件】

注入口昇温プログラム: 70°C(0.47min)-120°C/min- 240°C-50°C/min-  
290°C(30min) [Total 33min]  
溶媒バントプログラム: [55 kPa, 150ml/min(0.47 min)-splitless- 50ml/min(4 min)]  
カラム: VF5-MS [内径0.25 mm (膜厚 0.25 μm)×30 m]  
オープン昇温プログラム: 60°C(4min)-20°C/min-190°C-10°C/min-235°C(5min)-  
5°C/min-280°C(3min)-20°C/min-320°C(2min) [Total 36min]  
キャリアガス: ヘリウム  
カラム流量: 1.2 mL/min  
MS測定モード: SRM

※本アプリケーションで使用した高性能イオン源はコリジョンセル内のイオン蓄積時間を成分ごとに設定できるためCNPのように高感度分析が求められる成分に対し有効です。

## 結果

### (1)疑似マトリクスの影響

測定機器内の活性点をコーティングする目的で使用する疑似マトリクスとしてポリエチレングリコール(PEG300)を添加したところ、CNPに対してはレスポンスの低下(面積比: 0.4倍)が見られました。一方、飽和脂肪酸ミクスチャー(SFA)を添加したところ、CNPのレスポンスの増大(面積比: 1.8倍)が見られたため、本データではSFAを疑似マトリクスとして使用しました。図1に標準溶液にPEGまたはSFAを添加してGCに直接注入したCNPのクロマトグラムを示します。

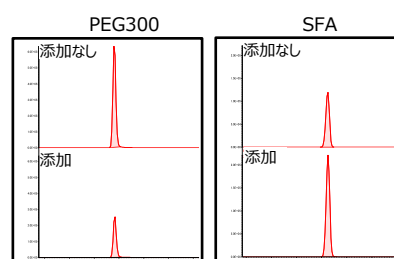


図1 CNP標準溶液のクロマトグラム(PEG300またはSFAを添加)

### (2)検量線

精製水に標準溶液を添加し、試料中濃度が0.25-10.0 ng/L(6点)になるように調製した試料を当該システムで測定し作成した検量線および最下点の0.25 ng/Lのクロマトグラムを図2に示します。いずれの農薬成分も $R^2=0.996$ 以上となる良好な直線性が得られました。また、0.25 ng/Lでは、3成分の内最もレスポンスの小さかったCNPでもS/N比が140以上となる良好なピーク強度が得られました。

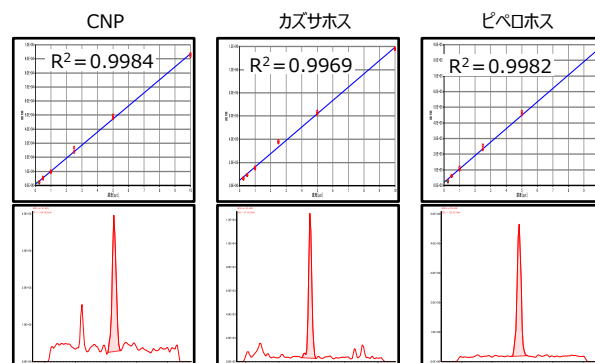


図2 検量線 (0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 ng/L : 6点)と最下検量点のクロマトグラム

### (3)添加回収試験結果

河川水添加試料(1 ng/L)のクロマトグラムと図3に、回収率結果および連続測定 (n=7) での再現性評価結果を表2に示します。回収率は添加回収試験と同濃度になるように精製水に標準溶液を添加した試料のピーク面積値比較により算出しました。3成分の内、カズサホスについては河川水ブランク試料からわずかにピークの検出が認められましたが、ブランク値を減算した値で回収率の評価が可能でした。これらの3成分は回収率が90-110%、RSD%が15%以下と良好な結果が得られました。また、今回測定した農薬の内、約半数の70成分についても70-130%の良好な回収率結果が得られました。

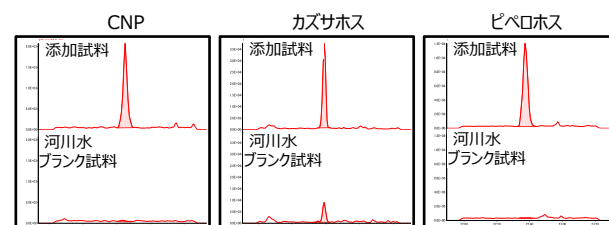


図3 河川水試料のクロマトグラムと回収率および再現性結果  
クロマトグラム上段: 添加試料(1 ng/L)、下段: 河川水ブランク試料

表2 低濃度目標値と添加回収試験結果

化合物名	目標値(mg/L)	目標値の 1/100(ng/L)	回収率(%)	RSD(%)
クロロニトロフェン(CNP)	0.0001	1	110	10.7
カズサホス	0.0006	6	101	4.9
ピペロホス	0.0009	9	108	4.3

## まとめ

今回高性能イオン源を備えたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムを使用した分析法により、河川水中の目標値の低い農薬についての高感度・高精度で分析することができました。

## 参考文献

K. Akutsu et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry (2018) 410: 3145-3160