

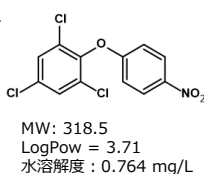
高性能イオン源を備えたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムによる河川水中の農薬分析

はじめに

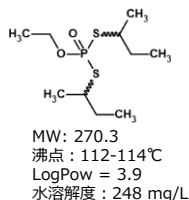
水道法の水質管理目標設定項目に含まれる農薬類は、対象農薬ごとの管理目標値が定められており、農薬の測定精度においては目標値の1/100濃度での精度確保が要求されます。さらにGS-MS測定対象農薬の中には、目標値が低い成分も含まれており、測定装置の高感度化も求められます。本アプリケーションでは、固相抽出からGC注入までを全自動で行うことができるオンラインSPE-GCとコリジョンセル内のイオン蓄積時間をコントロールできる高性能イオン源を搭載したGC/MS/MSを組み合わせたシステムを用い、固相抽出の自動化による前処理精度の安定化と高感度検出が可能なGC/MS/MSでの測定による目標値が低濃度の対象成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

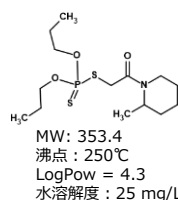
クロルニトロフェン
(CNP)
目標値
0.0001 mg/L



カズサホス
目標値
0.0006 mg/L



ピペロホス
目標値
0.0009 mg/L



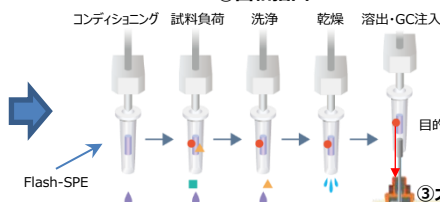
オンラインSPE-GC/MS/MSシステムの概要

前処理から測定まで全自動

①試料をバイアルに分注



②固相抽出



前処理時間：約10分

【Flash-SPE】



- 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。

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)	

SPL-P100

Flash-SPE BEP※1: 保持

- 負荷[保持] 試験溶液 1.0 mL
- 洗浄 水 200 μL
- 固相乾燥:窒素ガス(90秒)
- 溶出
- アセトン-ヘキサン(1/3)40μL
(飽和脂肪酸疑似マトリクス含有)※2
- GCへ導入
- GC/MS/MS分析

※1 スチレンジビルベンゼン共重合体固相
※2 表1 飽和脂肪酸混合溶液を共注入



SPL-P100
for SPE-GC system

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システムを用いた河川水中農薬分析法の検討」

浅井 智紀¹, 江 潤卿², 佐々野 僚一¹
¹ 株式会社アイスティサイエンス, ² 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(アイスティサイエンス)
LVI-S250(アイスティサイエンス)
GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)



SPL-P100 + LVI-S250(アイスティサイエンス)
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。

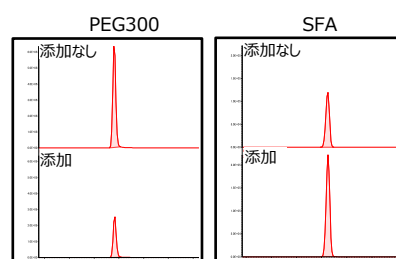


図1 CNP標準溶液のクロマトグラム(PEG300またはSFAを添加)

(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。

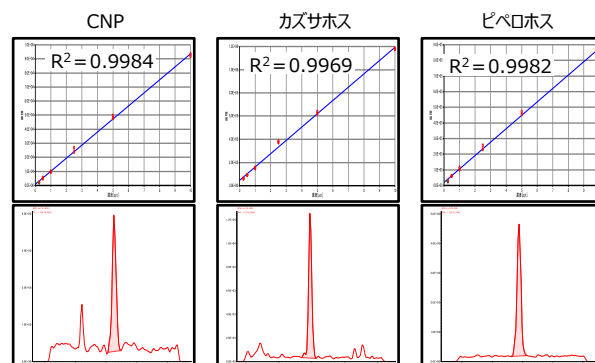


図2 検量線 (0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 ng/L : 6点)と最下検量点のクロマトグラム

(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。

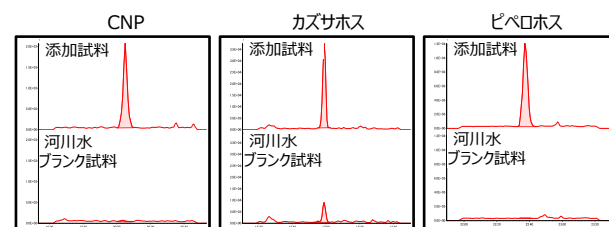


図3 河川水試料のクロマトグラムと回収率および再現性結果
クロマトグラム上段: 添加試料(1 ng/L)、下段: 河川水ブランク試料

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