

## 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、空气中で脱水して、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。

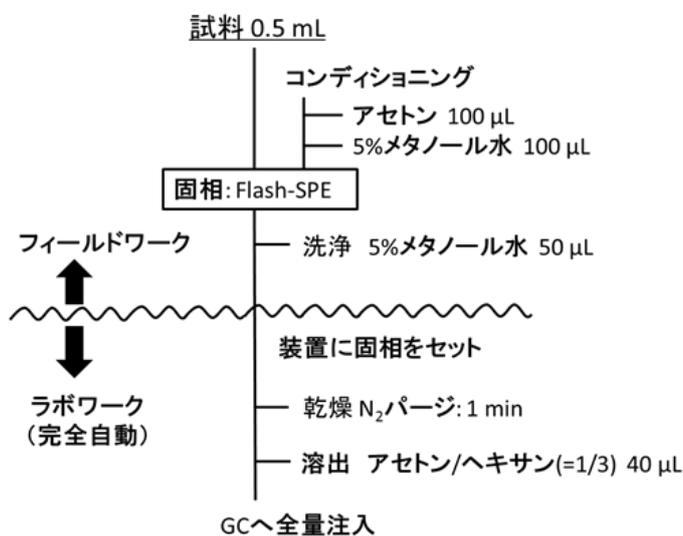


Fig.1. 前処理フロー

### 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、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。

# 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>  
(1アイスティサイエンス, 2名桜大学国際学群)

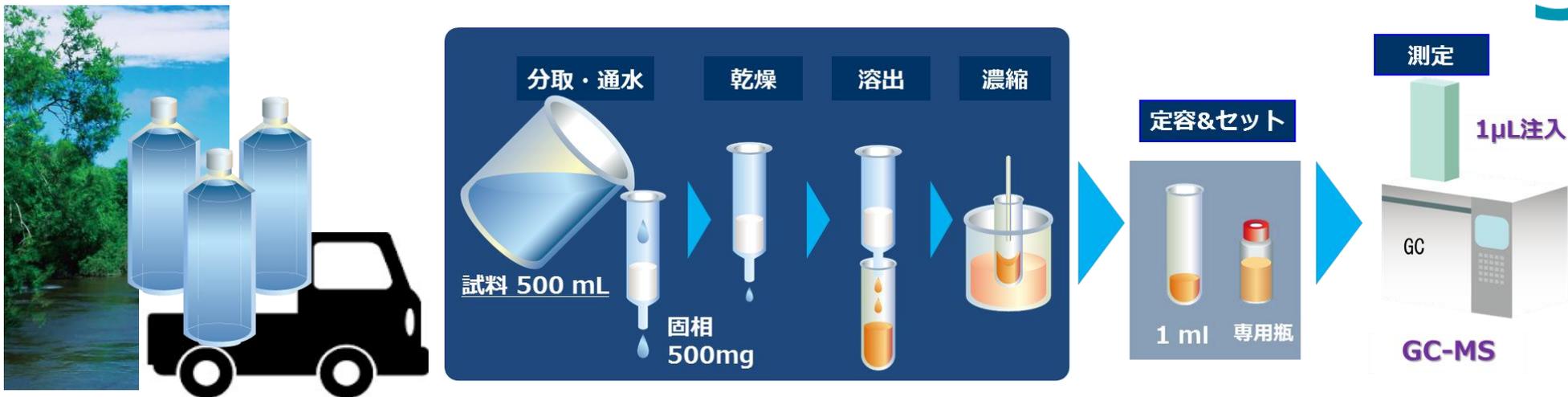


Beyond your Imagination

**“Examination of the on-site SPE sampling method  
using the SPE-GC/MS system”**

**AiSTI SCIENCE**

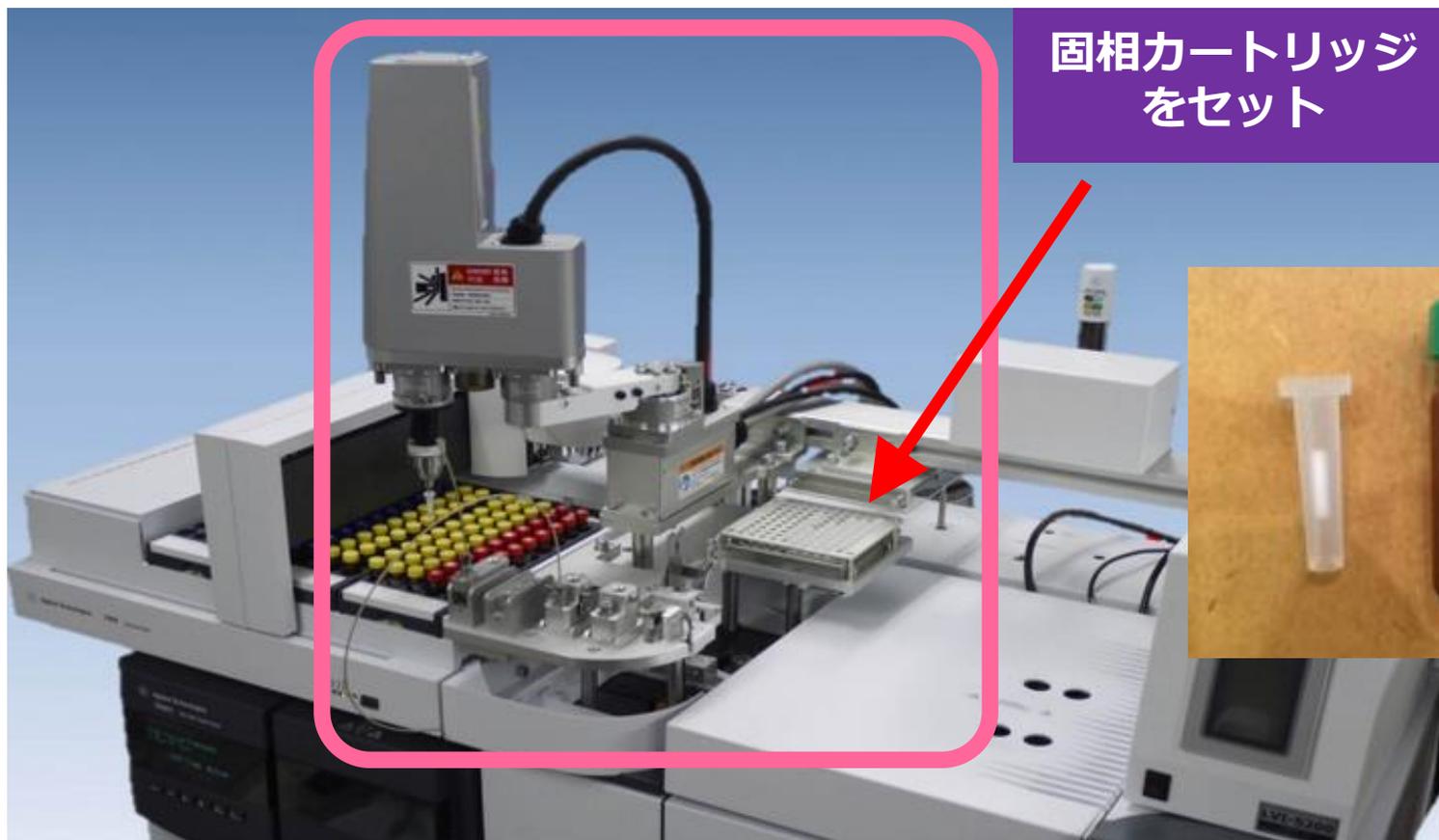
## ■ 従来法



## ■ オンサイトSPEサンプリング法



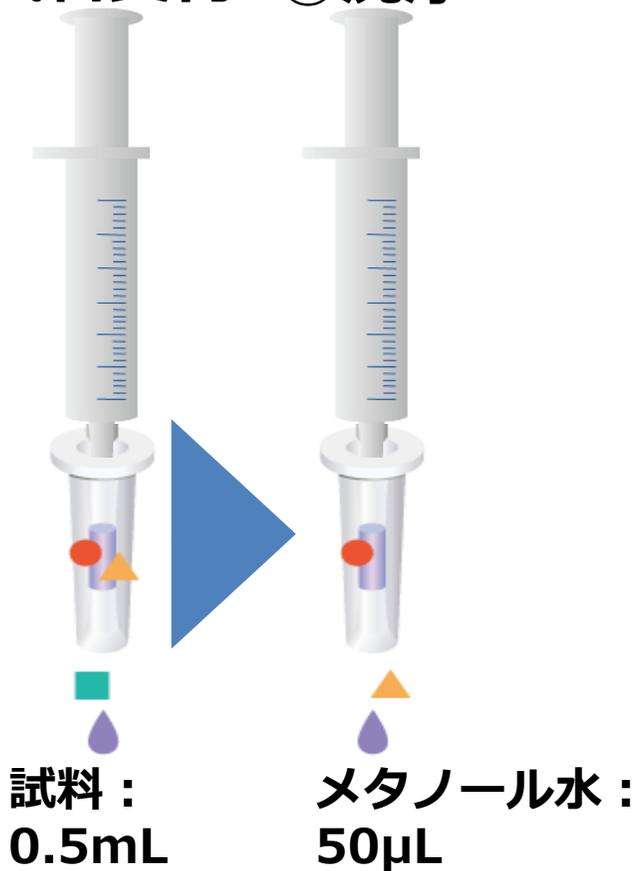
# SPE-GC/MSシステム



# 固相抽出工程

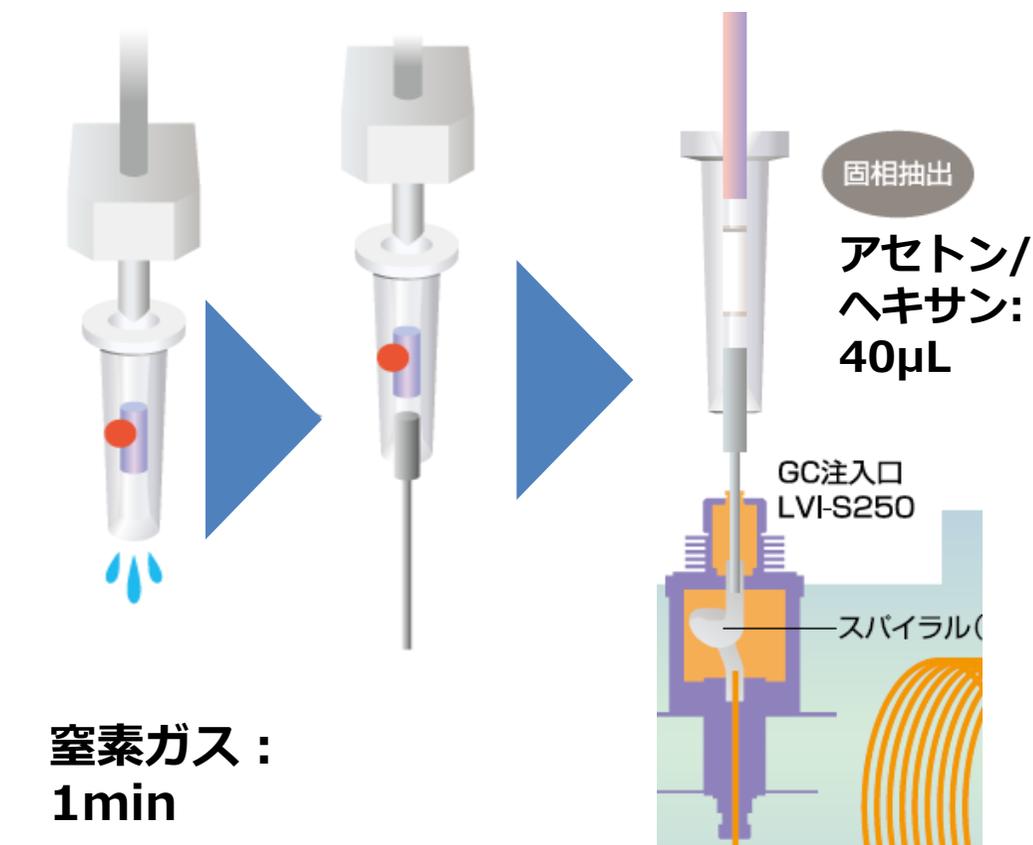
## ■ サンプルング現場

① 試料負荷 ② 洗浄

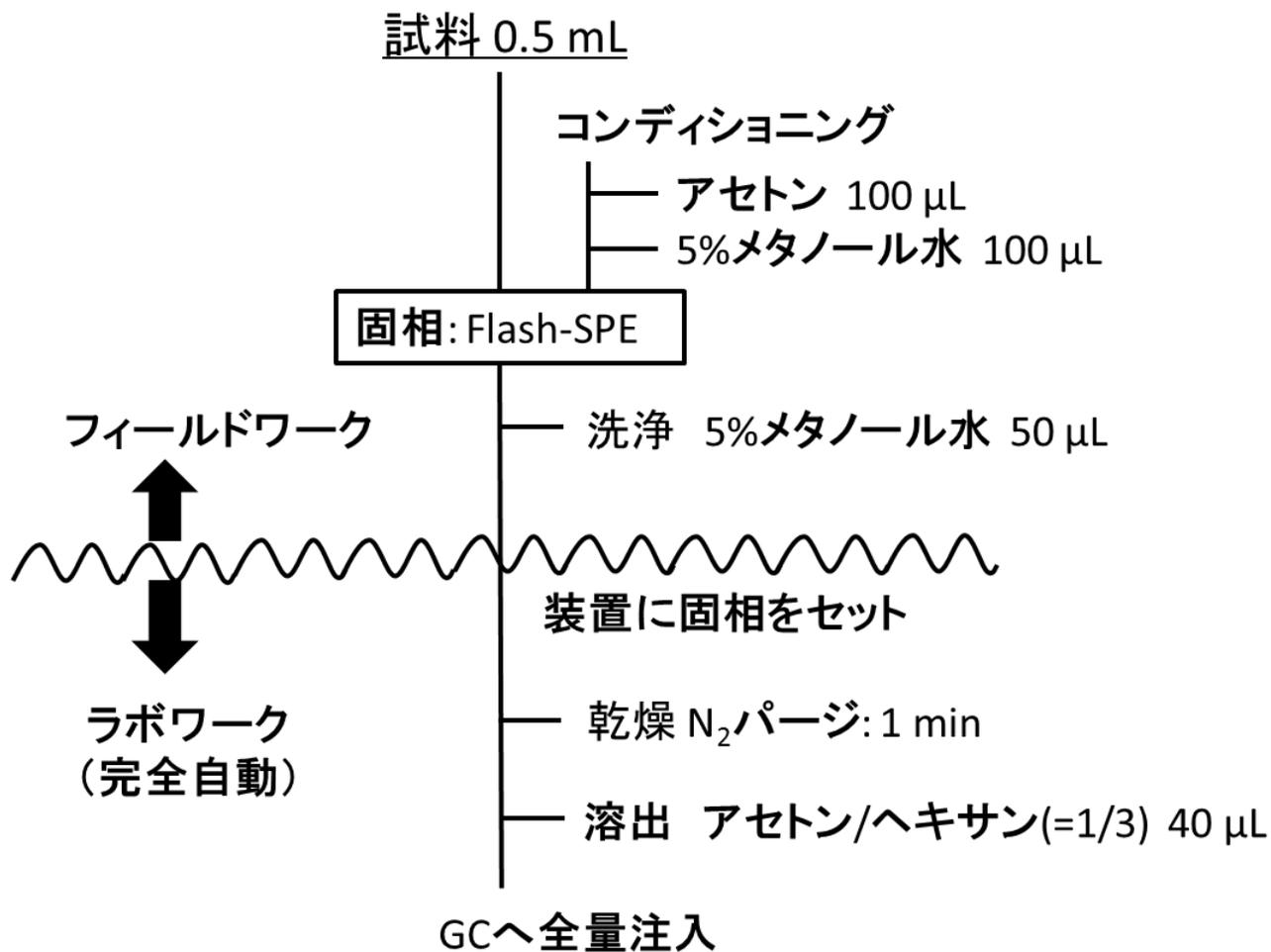


## ■ 分析室

③ 乾燥 ④ ニードル 接続 ⑤ 溶出&注入



# 前処理フロー



# 分析条件

- **オンラインSPEシステム SGI-P100 [AiSTI Science]**  
 Sample Volume : 500 $\mu$ L  
 SPE Cartridge:Flash-SPE BEP-4mg[AiSTI Science]
- **PTV Injector LVI-S250 [AiSTI Science]**
- Insert :Spiral Insert
- Injector Temp. :70 $^{\circ}$ C(0.4min)-120 $^{\circ}$ C/min-240 $^{\circ}$ C-50 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(28min)
- **GC/MS/MS 7000Cトリプル四重極GC/MS [Agilent Technologies]**
- Column :VF-5ms, 0.25mm X 30m, df;0.25 $\mu$ m
- Oven Temp. :60 $^{\circ}$ C(4min)-20 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C
- : -10 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C(3min)
- Inlet Mode :Solvent Vent, 70kPa, 150mL/min, 0.4min
- Parge Flow :50ml/min, 4min
- Transferline Temp. :280 $^{\circ}$ C
- Ion Source Temp. :280 $^{\circ}$ C
- MS Method :MRM (Agilent *Intelligent* MRMを使用)

# 試料の少量化

## 【従来法】

試料量 : 500mL

固相:500mg (保持)

吸引乾燥 : 30分

溶出 : 3mL

濃縮 : 窒素パーズ

定容 : 1 mL

GC注入量 : 1  $\mu$ L

1mL/1mg相当

500倍濃縮、1 $\mu$ LGC/MSへ注入

||  
試料量 : 0.5mL相当

## 【SPE-GC法】

試料量 : 0.5mL

固相:4mg (保持)

乾燥 : 1分

0.125mL/1mg相当

溶出&GC注入量 : 40 $\mu$ L

試料0.5mL分取、全量GC/MSへ注入

||  
試料量 : 0.5mL相当

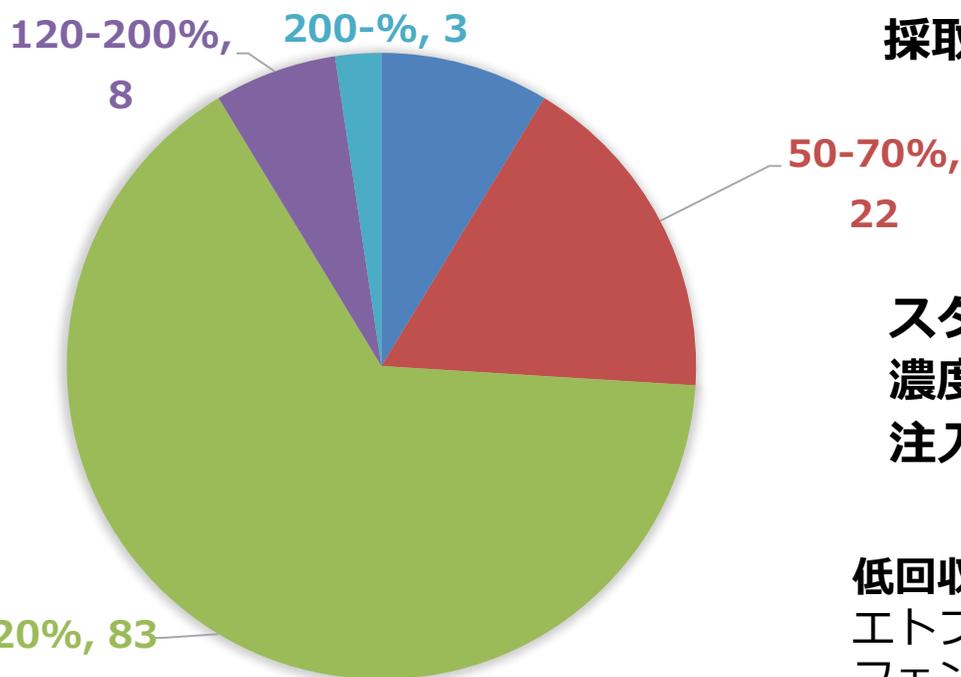
同じ感度

# 添加回収試験：回収率

**試料：河川水**  
**添加濃度：0.1 ppb**  
**採取量：500  $\mu$ L**

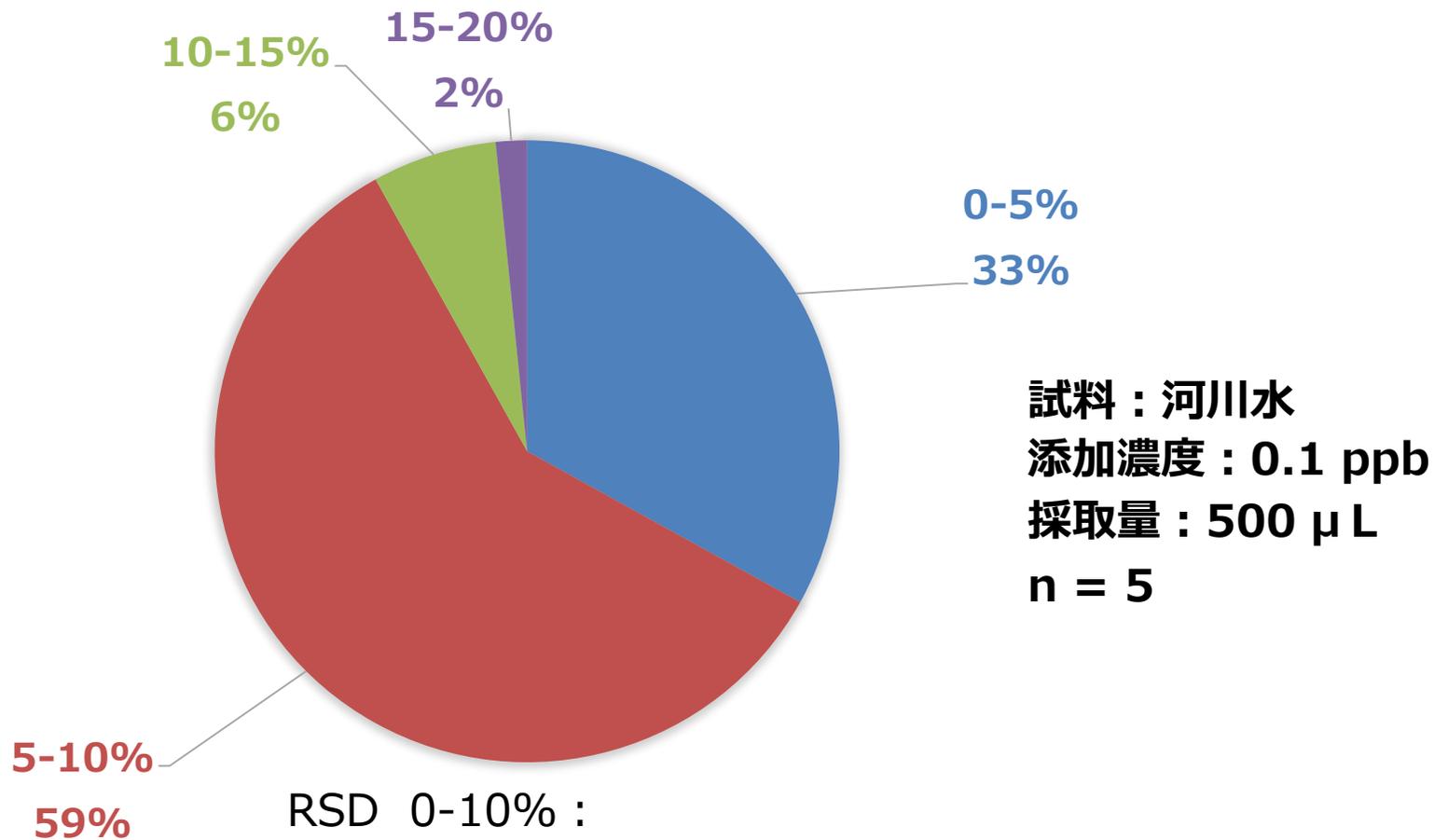
**スタンダード：**  
**濃度：1.25 ppb**  
**注入量：40  $\mu$ L**

**低回収率**  
 エトフェンプロックス  
 フェンチオンオキシソ  
 プロパホス  
 クロロニトロフェン  
 ペンディメタリン



回収率70-120%：  
**83成分** / 127成分

# 添加回收試驗：再現性



RSD 0-10% :

114成分 / 127成分

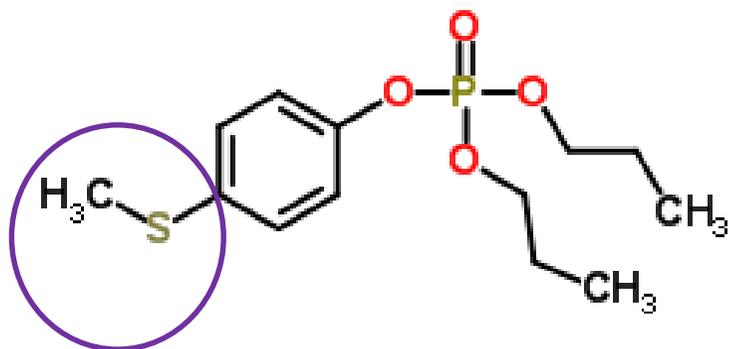
# 固相カートリッジ保持後の保管温度の影響

## ■ 問題となった農薬

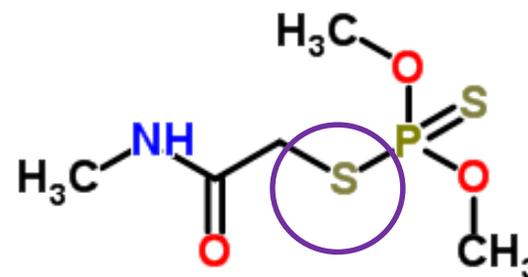
化合物名	室温	冷蔵	冷凍
	25℃	4℃	-20℃
モリネート	62	93	100
ジメトエート	73	91	100
シメトリン	59	95	100
アメトリン	70	105	100
プロパホス	33	97	100
イソキサチオンオキソン	131	117	100
フェンチオン	34	89	100
フェンチオンスルホキシド	120	105	100
フェンチオンオキソン	37	81	100
フェンチオンオキソンスルホキシド	121	117	100
フェンチオンオキソンスルホン	130	121	100
フェンチオンスルホン (参考)	104	107	100

試料：超純水添加 0.1ppb    固相保管期間：2日    冷凍を100とした相対値

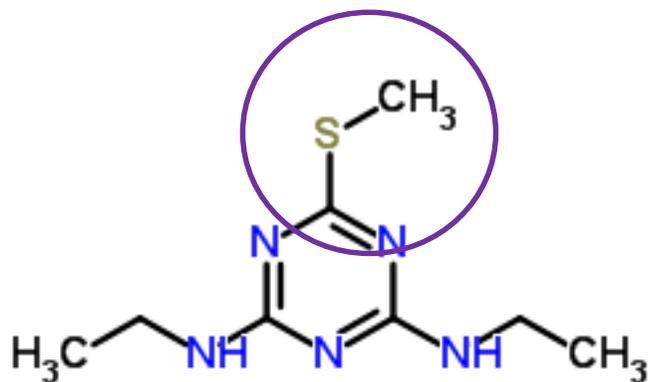
# 固相保管時の温度影響を受ける農薬



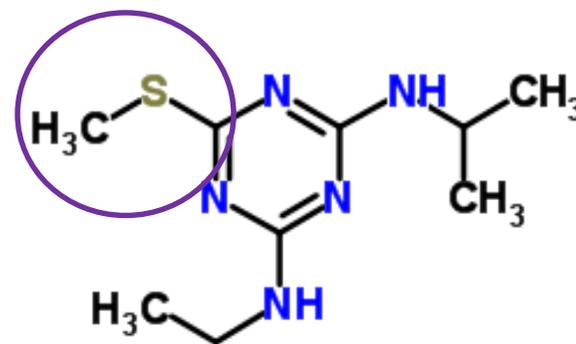
Propaphos



Dimethoate

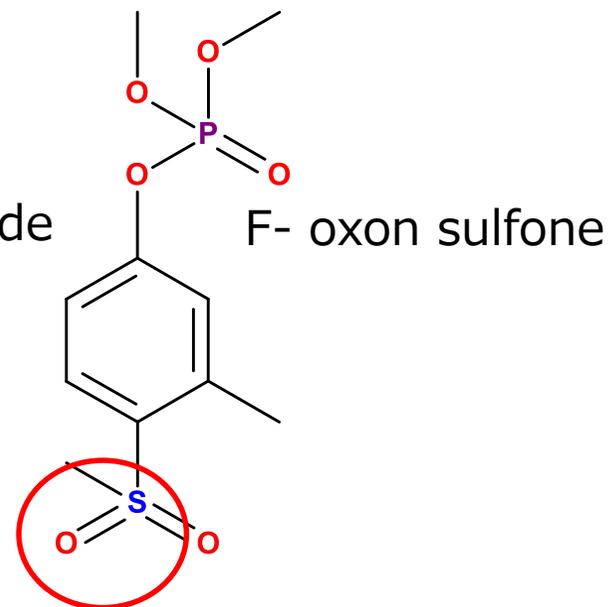
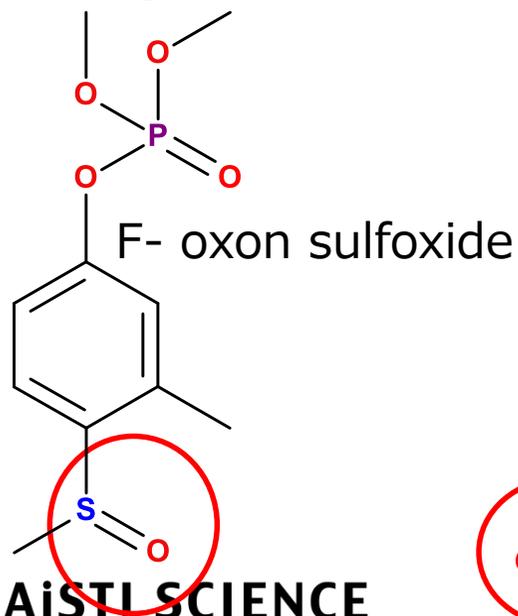
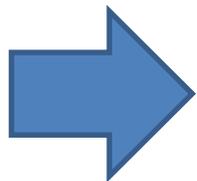
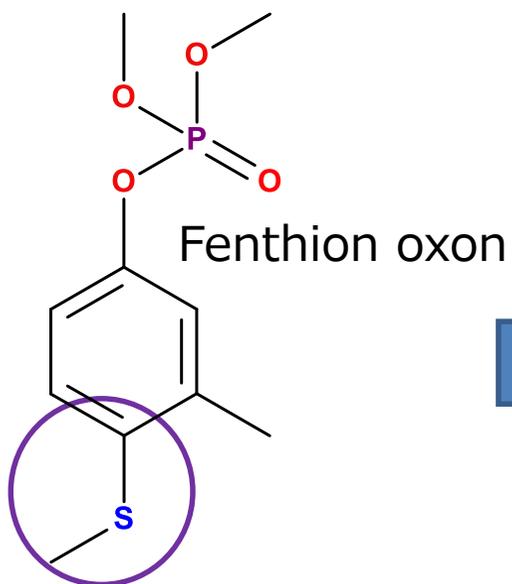
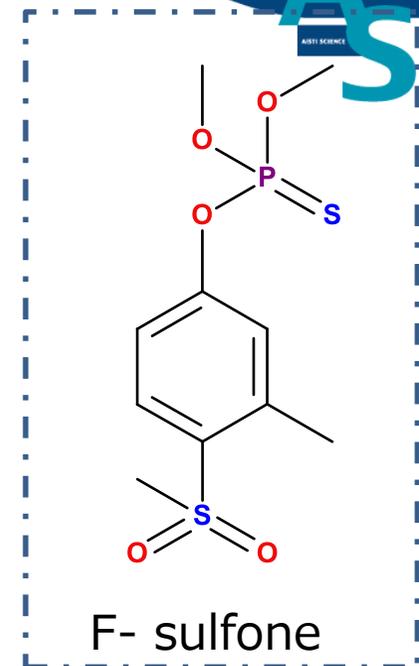
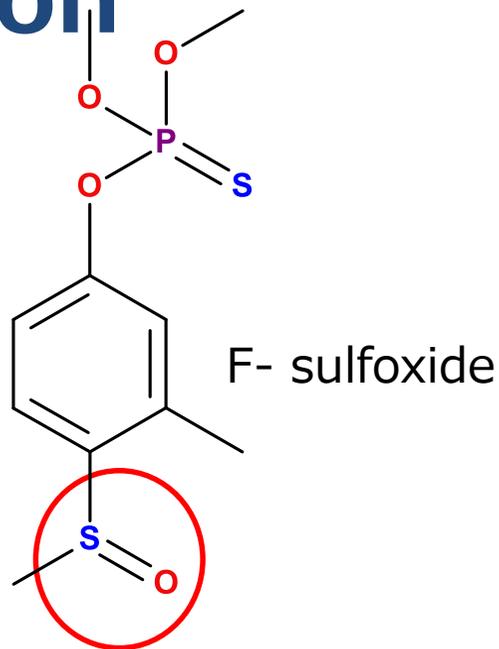
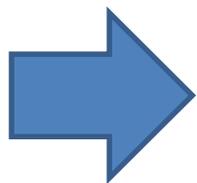
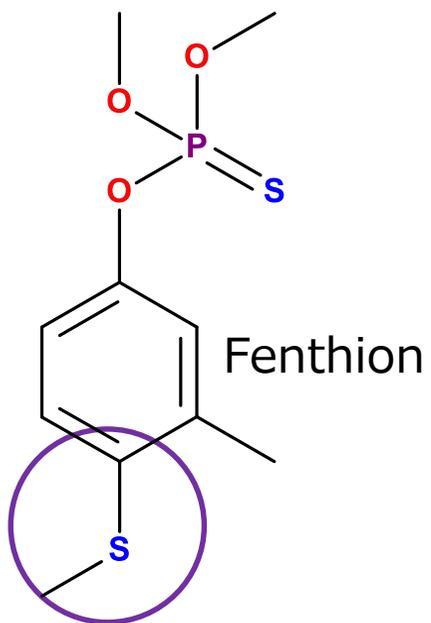


Simetryn

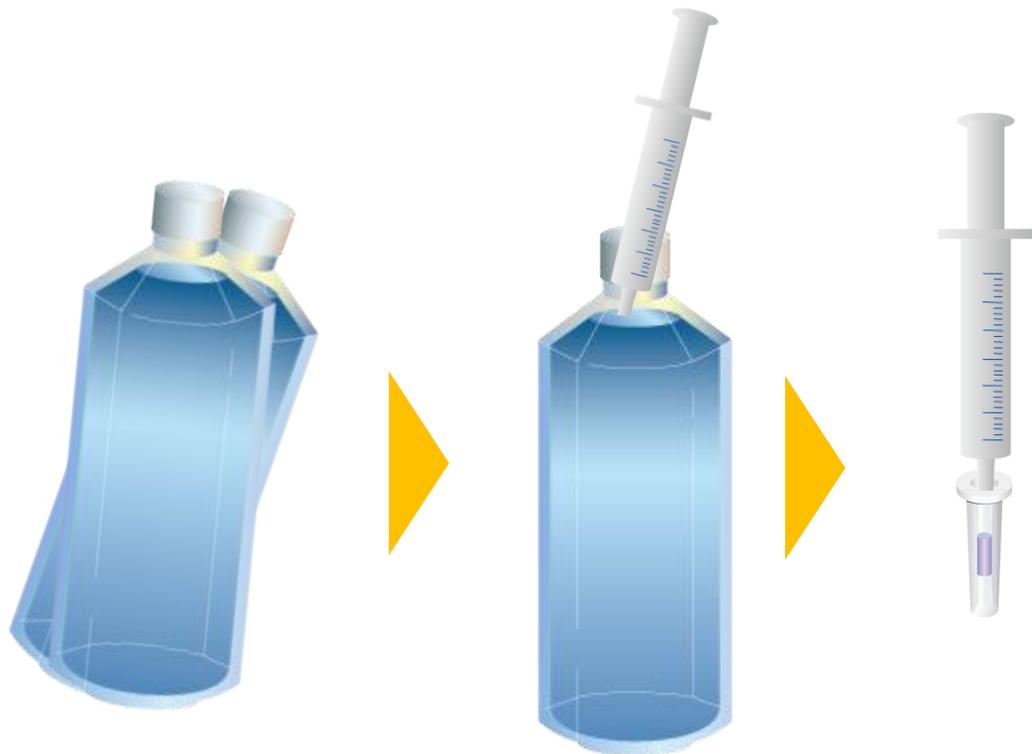
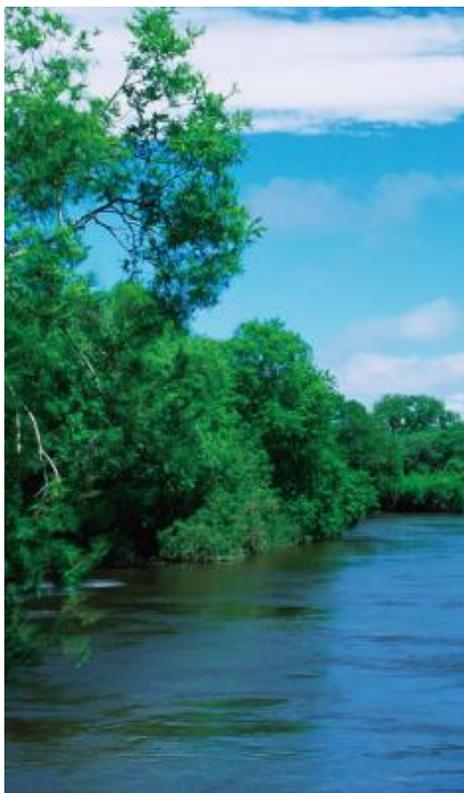


Ametryn

# Fenthion



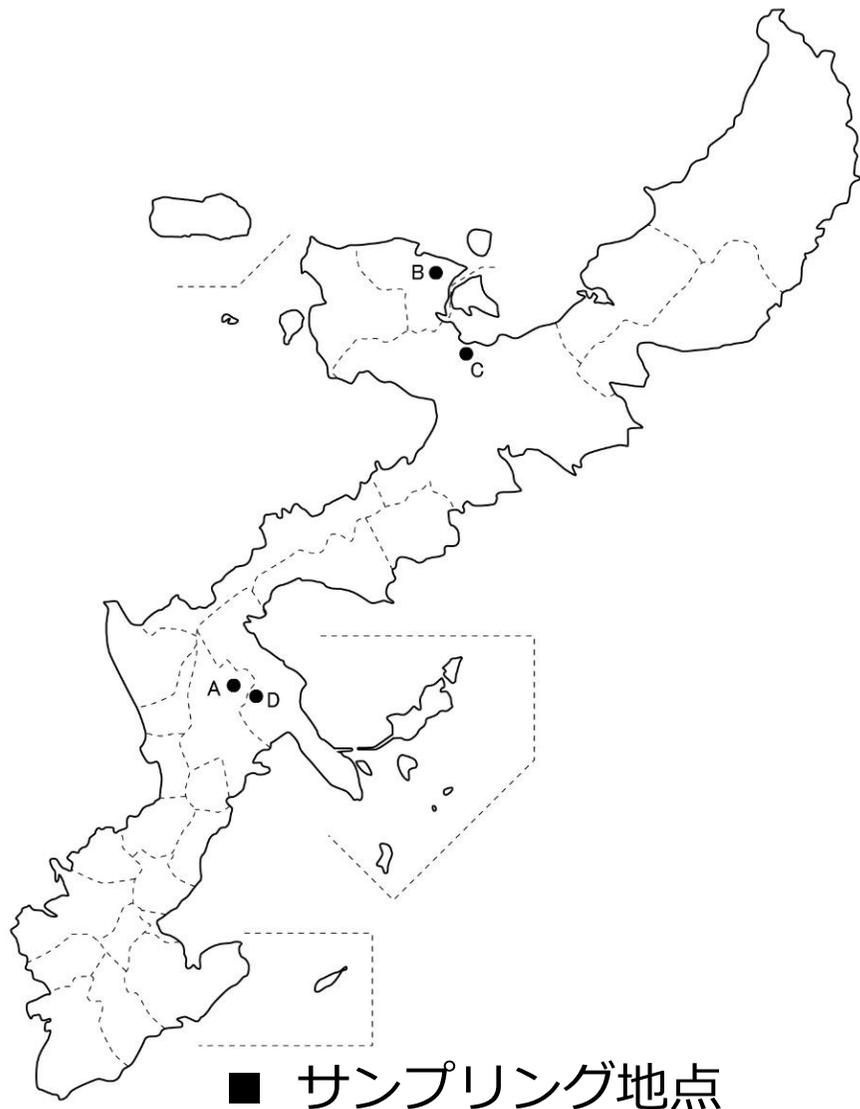
# 現場サンプリング方法



河川水から500mL～1Lをサンプリングして、振とうして試料を均一化する。

均一化した試料を0.5mL分取して、固相カートリッジに通す。

# 実測：環境モニタリング



■ SPEサンプリング

# 実測：環境モニタリング

## ■ 検出された農薬

農薬	サンプリング地点	2月2日	2月4日	2月10日	2月28日
フェノブカルブ	天願川(A：写真の場所)	80	82	144	131
	大井川(B)	29	51	142	7
	呉我 (C)	ND	2	ND	61
プロシミドン	天願川(A：写真の場所)	115	25	49	1,111
	大井川(B)	151	23	114	156
	呉我 (C)	101	35	ND	230

(単位：ppt)

## まとめ

- 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可能となった。
- 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。