

## オンライン SPE-FastGC/MS/MS システムを用いた水中農薬の迅速分析法の開発

○浅井 智紀<sup>1</sup>, 島 三記絵<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)

### 【はじめに】

環境分析において、緊急時の分析の迅速化は常に求められているが、水質分析についても例外ではない。迅速な分析は、結果が早く得られることに加え、より多くの検体数を短時間で処理できることにもつながる。本演題では固相抽出から GC/MS/MS 測定までをオンラインで全自動分析を可能とした装置と、高速での分離測定との組み合わせで、全自動かつ迅速な分析システムの構築を検討した。

### 【方法】

本実験ではオンライン用固相抽出装置 SPL-P100 (アイスティサイエンス) とガスクロマトグラフトリプル四重極質量分析計 GC-MS JMS-TQ4000GC (日本電子) を組み合わせたオンライン SPE-GC システムを使用した。GC カラムは VF-5MS [内径 0.25 mm (膜厚 0.25 μm) × 20m] を使用し、水質分析用農薬混合標準液に含まれる農薬 129 成分を対象とした。固相抽出カラムには Flash-SPE BEP (スチレンジビニルベンゼン系ポリマー) を使用し、河川水へ農薬標準液を添加した試料を用いて添加回収試験による評価を行った。GC/MS/MS 測定には SRM 高速スキャンモードを選択して分析を行った。

### 【結果と考察】

測定結果のクロマトグラムを図 1 に示した。今回検討した条件において、15 分以内に農薬成分のピーク検出が可能であった。ピラゾキシフェンなど一部の成分については、昇温速度を緩やかにすることで分解を抑制することができた。また、河川水中に 100ppt となるように農薬を添加した試料を用いて分析したところ、117 成分において併行精度(n=7)が RSD=20%以下、真度が 70-130%を満たし、10ppt での試験においては 106 成分について上記の精度および真度を満たす良好な結果が得られた。イソキサチオンオキシソロンやクロルピリホスオキシソロンなど一部の有機リン系農薬のオキシソロン体では、高濃度での添加試験においても低回収率を示し、河川水中での分解などの影響を考慮する必要があると考えられた。

### 【結論】

今回開発したオンライン SPE-FastGC/MS/MS システムにより測定と前処理を並行しての全自動分析が可能となり、約 20 分サイクルでの迅速分析を実現した。

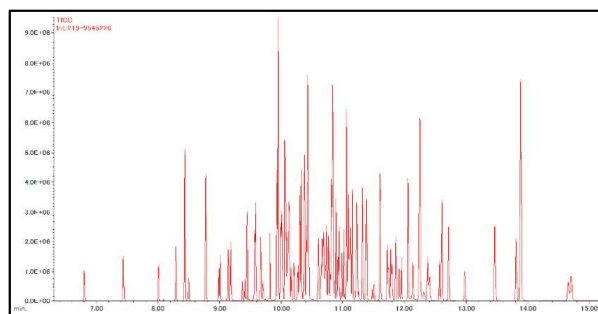


図 1 オンライン SPE-FastGC/MS/MS システムで測定した農薬の SRM クロマトグラム

## Development of rapid analytical method for pesticides in water using online SPE-FastGC/MS/MS

○Tomonori Asai<sup>1</sup>, Mikie Shima<sup>1</sup>, Junkei Kou<sup>2</sup>, Ryoichi Sasano<sup>1</sup>

1. AiSTI SCIENCE Co., Ltd., 2. JEOL Ltd.

第29回環境化学討論会 (大阪 千里ライフサイエンスセンター/web ハイブリット開催)

開催日時: 2021年6月1~4日

ポスター番号 : C000154

# オンラインSPE-FastGC/MS/MSシステム を用いた水中農薬の迅速分析法の開発

○浅井 智紀<sup>1</sup>, 島 三記絵<sup>1</sup>, 江 潤卿<sup>2</sup>, 佐々野 僚一<sup>1</sup>  
(1 株式会社アイスティサイエンス, 2 日本電子株式会社)



Beyond your Imagination

**AiSTI SCIENCE**



# 研究概要

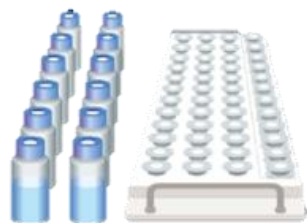
環境分析において、河川などへの汚染物質の流出事故が発生した状況下においては、より早く汚染物質の濃度などの測定結果を得る分析手法が求められる。また、迅速な分析手法の開発は、結果が早く得られることに加え、より多くの検体数を短時間で処理できることにもつながる。

本演題では固相抽出からGC/MS/MS測定までをオンラインで全自動分析を可能とした装置と、20mカラムを用いたFastGCによる高速での分離測定との組み合わせで、全自動かつ迅速な分析システムの構築を検討した。本分析システムを用いて、河川水へ農薬標準液を添加した試料を測定し、添加回収試験による精度評価を行った結果を報告する。

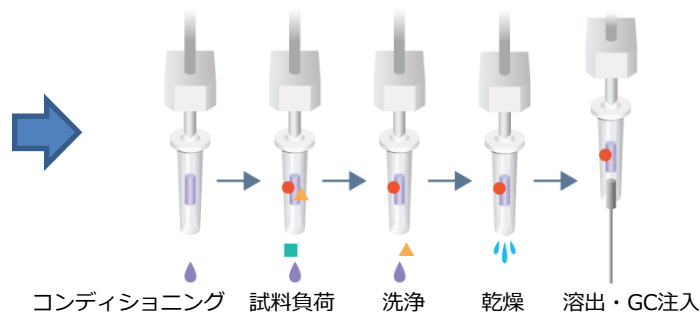
## オンラインSPE-FastGC/MS/MSシステムの概要

### 自動固相抽出装置

#### ①河川水をバイアルに分注

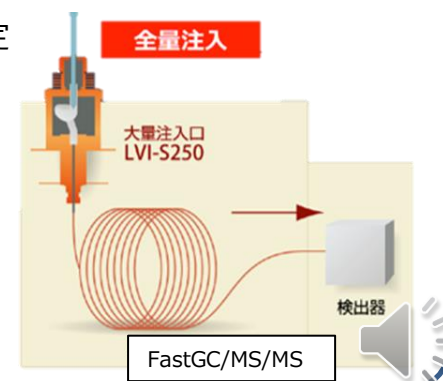


#### ②固相抽出



### FastGC/MS/MS

#### ③GC/MS/MS測定



# 装置構成および分析条件

## [システムの装置構成]

オンライン用固相抽出装置:

SPL-P100 [アイスティサイエンス]

大量注入口装置:

LVI-S250 [アイスティサイエンス]

ガスクロマトグラフ-トリプル四重極質量分析計:

GC-MS JMS-TQ4000GC [日本電子]

## [GC/MS/MS条件]

注入口昇温プログラム: 70°C(0.35min)-120°C/min-240°C-  
50°C/min-290°C(13min) [Total 15.7min]

溶媒バントプログラム: [55 kPa, 150ml/min(0.35 min)-splitless-  
50ml/min(3 min)]

カラム: VF5-MS  
[内径0.25 mm (膜厚 0.25 μm) × 20 m]

オープン昇温プログラム: 60°C(3min)-25°C/min-270°C-  
10°C/min-310°C(3min) [Total 18.4min]

キャリアガス: ヘリウム

カラム流量: 1.2 mL/min

IF温度: 300°C

イオン源温度: 280°C

MS測定モード: SRM (高速スキャン)



# 試料調製および固相抽出フロー

## [添加標準試薬]

- [富士フィルム和光純薬]
- ・ 66種農薬混合標準液 水質-1-2
  - ・ 15種農薬混合標準液 水質-2
  - ・ 48種農薬混合標準液 水質-5

↳ 農薬129成分を対象

## [検水調製フロー]

精製水または 河川水※<sup>1</sup> 10mL

標準試薬を10 μL添加

1.5 mLバイアルに分注

オンラインSPE-GCにセット

※<sup>1</sup> 10%MeOHおよび100ppmアスコルビン酸ナトリウムを含むよう調製したもの

## [固相抽出フロー]

コンディショニング  
アセトン/ヘキサン=1/3 100 μL  
アセトン 200 μL  
超純水 200 μL

**Flash-SPE BEP** ※<sup>2</sup> : 保持

**負荷[保持] 検水 1.0 mL**

洗浄 水 200 μL

固相乾燥(窒素パージ, 90秒)

溶出・注入 — アセトン/ヘキサン=1/3※<sup>3</sup>  
40μL

GC/MS/MS

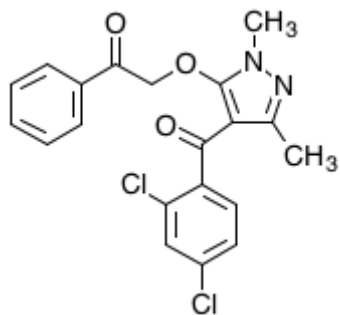
※<sup>2</sup> スチレンジビニルベンゼン共重合体固相

※<sup>3</sup> 溶出溶媒にポリエチレングリコール300 (PEG300) 含有  
[GC共注入量: 500 ng]



# ピラゾキシフェンの溶出温度の検討

## ピラゾキシフェン



- 分子量 403.3
- 熱分解しやすい (250°Cで分解)

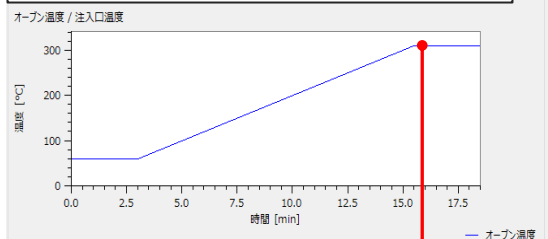
### 参考

環境省ホームページ

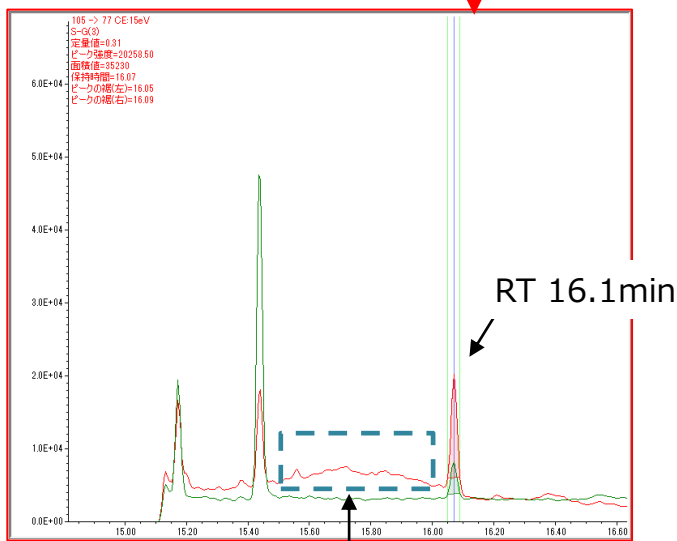
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>

### GC昇温条件①

60°C(3min)-20°C/min-310°C  
[Total 18.5min]



310°Cで溶出

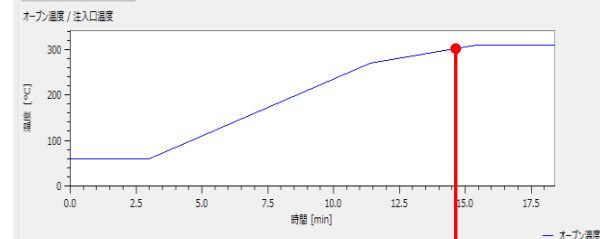


分解物と思われるピーク

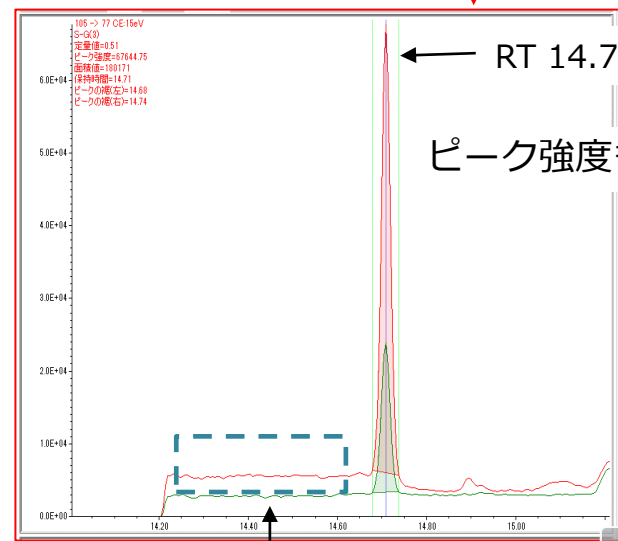


### GC昇温条件②

60°C(3min)-25°C/min-270°C-  
10°C/min-310°C(3min) [Total 18.4min]



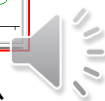
290°C付近で溶出



分解物と思われるピークが減少

RT 14.7min

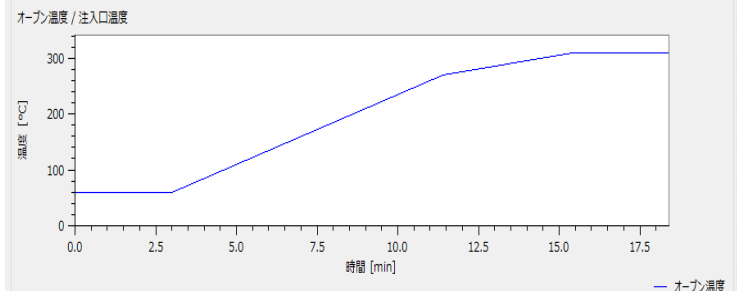
ピーク強度も増大



# 農薬成分のSRMクロマトグラム

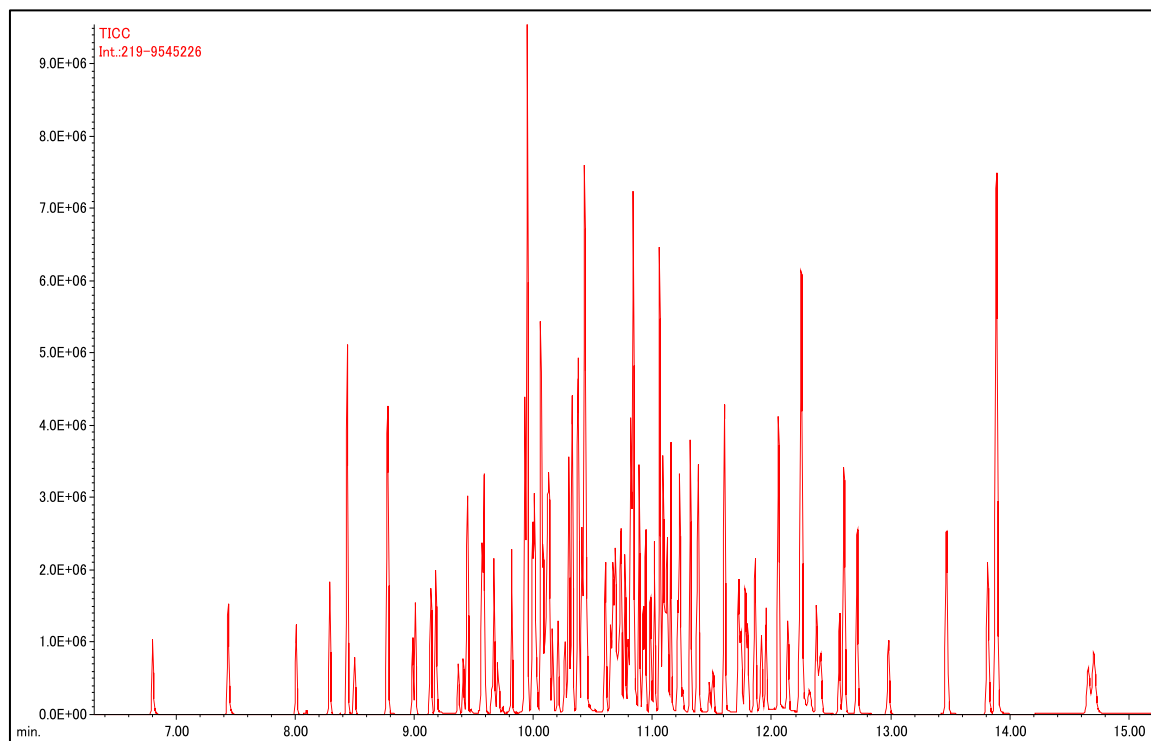
## GC昇温条件

60°C(3min)-25°C/min-270°C-10°C/min-310°C(3min) [Total 18.4min]



## TICクロマトグラム

試料: 精製水  
添加濃度: 1ppb



↳ 15分以内に対象の農薬成分ピークが検出できた

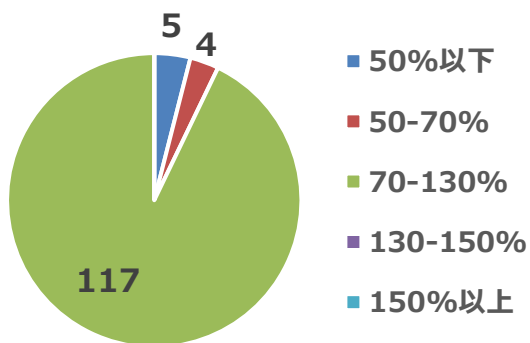


# 添加回収試験による評価結果

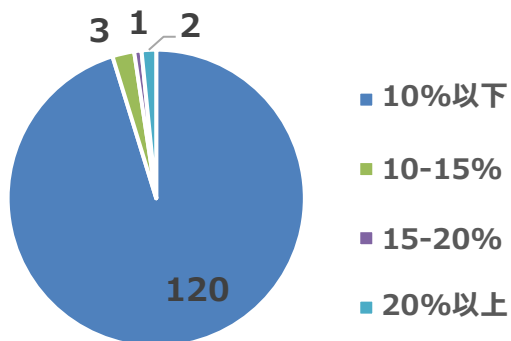
- ・ 検量線は精製水に標準試薬を添加した検水を固相抽出して得られた結果から作成
- ・ 回収率は河川水に標準試薬を添加した検水の面積値と検量線の面積値から算出 (絶対検量線法)
- ・ 併行精度(RSD(%))はn=7の併行試験により評価

100 ppt 添加回収試験※

回収率分布グラフ

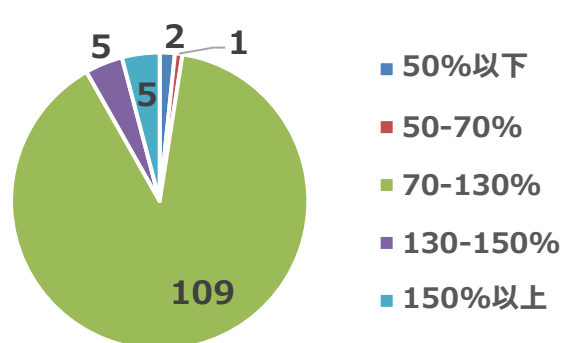


RSD(%)分布グラフ

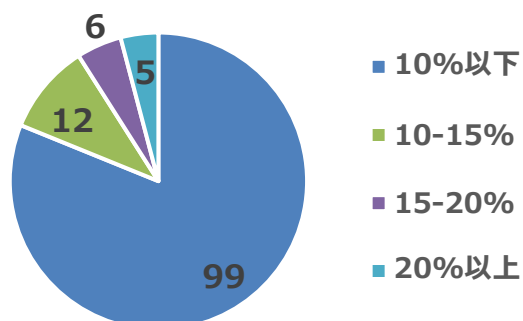


10 ppt 添加回収試験

回収率分布グラフ



RSD(%)分布グラフ



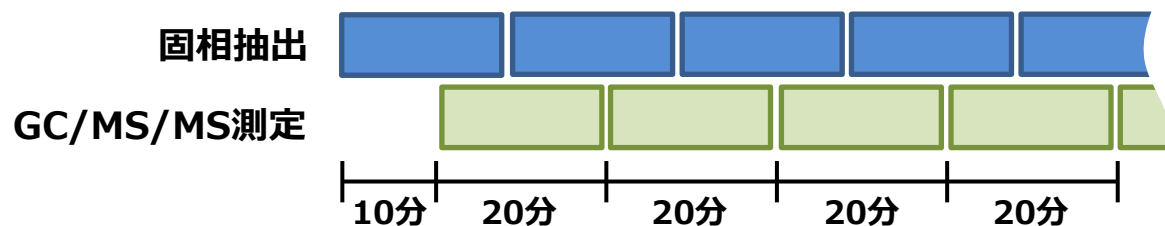
※ 表示は検水中の濃度



# まとめ

- オンラインSPE-FastGC/MS/MSシステムを使用した、固相抽出からGC/MS/MS測定までの迅速分析手法を構築し、河川水中農薬の分析を行うことができた。本システムでは固相抽出とGC/MS/MS測定を並行処理することで、1検体あたり約20分での分析サイクルを実現した。

オンラインSPE-FastGC/MS/MSシステムの分析サイクル図



- GC昇温条件を検討した結果、270℃からの昇温速度を緩やかにすることにより、ピラゾキシフェンの熱分解を抑えることができた。
- 本システムを用いた添加回収試験の結果では、添加濃度10pptの試験において回収率が70-130%の範囲に収まるものが109成分、RSDが20%以下となるものが117成分となる良好な結果が得られた。低回収率または、ばらつきが比較的大きい成分としては、トリクロルホン、キャプタン、チアクロプリド、イソキサチオンオキソン、クロルピリホスオキソンだった。これらはそれぞれ注入口で分解、不安定、高極性により固相への保持が難しいなどの特徴があるが、本システムでも同様の傾向がみられた。