

# オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム (AIQS)を用いた河川水中農薬分析 (1)

## はじめに

オンラインSPE-GC/MSは、自動固相抽出装置(SPL-P100)とGC/MSをオンラインで接続した装置であり、固相抽出からGC/MS測定までを全自動で行うことができます。一方、自動同定定量システム(AIQS)は、データベースに登録された化学物質について、標準物質を使用せずに自動同定定量が可能なソフトウェアです。これらオンラインSPE-GC/MSとAIQSを用いた、固相抽出から解析までの全自動化が可能な新規システムの開発を行いました。本アプリケーションでは、このシステムを用いた河川水中農薬の分析法について紹介します。

## オンラインSPE-GC/MS+AIQSの概要



前処理時間とGCMS測定時間をオーバーラップして効率的に分析が可能



## 実験方法

### 試料調製フロー

- 河川水(紀ノ川) 45 mL
- MeOH\*1 5 mL
- 標準試薬\*2(1 mg/L) 50  $\mu$ L

測定バイアルに分注

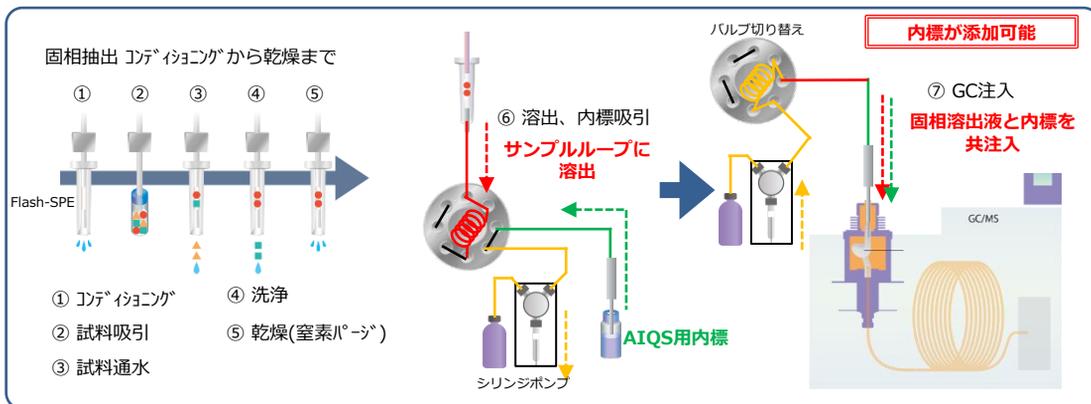
試験溶液(1  $\mu$ g/L)

- \*1 ガラス容器への吸着抑制のために添加
- \*2 66種農薬混合標準液 水質 1-2 (富士フィルム和光純薬)
- \*3 オンラインSPEシステム専用固相カートリッジ
- \*4 AIQS/NAGINATA内部標準Mix (林純薬工業)

### 固相抽出フロー

- Flash-SPE\*3 (SDB/C18)
- コンディショニング  
アセトン\*4(1/3) 400  $\mu$ L  
アセトン 400  $\mu$ L  
水 200  $\mu$ L
- 負荷[保持] 試験溶液 1 mL
- 洗浄 水 200  $\mu$ L
- 乾燥 窒素パージ 120 秒
- アセトン\*4(1/3) 80  $\mu$ L
- 溶出(サア<sup>®</sup>ル<sup>®</sup>)
- アセトン\*4(1/3) 90  $\mu$ L
- 注入(内標\*4 5  $\mu$ L共注入(0.2 mg/L))
- GC/MS測定

## 固相抽出からGC注入までの装置動作詳細



SPL-P100  
for SPE-GC system

### Sample



### Information

第58回  
日本水環境学会年会

「オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム(AIQS)を用いた河川水中農薬分析法の開発」

浅井 智紀<sup>1</sup>, 新川 翔也<sup>1</sup>,  
佐々野 僚一<sup>1</sup>, 堀井 勇一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 株式会社アイスティサイエンス, <sup>2</sup> 埼玉県環境科学国際センター

### Key Word

固相抽出  
オンラインSPE-GC/MS  
AIQS

## AiSTI SCIENCE

### Product

SPL-P100  
LVI-S250  
Flash-SPE SDB/C18



株式会社アイスティサイエンス  
www.aisti.co.jp  
お問い合わせ先  
TEL. 073-475-0033  
E-Mail; as@aisti.co.jp

装置構成及び測定条件

装置構成

オンライン固相抽出装置：SPL-P100 (アイステイサイエンス)  
 大量注入口装置：LVI-S250 (アイステイサイエンス)  
 GC/MS：7000C トリプル四重極GC/MS (アジレント・テクノロジー)  
 解析用ソフトウェア：AXEL/NAGINATA (西川計測)

測定条件

注入口昇温条件：70°C(0.85 min)-170°C/min-290°C(34 min)  
 大量注入バント条件：split(150 mL/min, 0.85 min)-splitless(2.5 min)  
 GCカラム：DB-5MS(30 m x 0.25 mm(0.25 μm))  
 GC昇温条件：40°C(2 min)-8°C/min-310°C(5 min)  
 キャリアガス、流量：He, 1.2 mL/min  
 測定モード：Scan(m/z 33-600)

結果

(1)大量注入法によるクライテリアサンプルの測定結果

アセトン-ヘキサン(1/3)混合溶媒に溶解したクライテリアサンプルを大量注入口装置を用いて注入し、AIQSによる装置性能評価の結果を表1に示しました。大量注入による測定においても、いずれの項目も許容範囲内であることが確認されました。

表1 大量注入法によるクライテリアサンプル\*5の測定結果

装置性能評価標準	評価項目	定量評価結果			RI評価結果(許容範囲±10)			判定
		定量値	許容下限値	許容上限値	測定	予測	差	
Isoxathion	注入口・ライナー	1.5	0.7		2226	2223	3	PASS
Captafol		0.70	0.7		2409	2405	4	PASS
2,4-Dichloroaniline		1.1	0.7		1332	1330	2	PASS
Simazine	カラム	1.7	0.7		1742	1739	3	PASS
Pentachlorophenol	(注入口側)	1.3	0.5		1753	1749	4	PASS
2,4-Dinitroaniline		1.0	0.0		1949	1943	6	PASS
Fenitrothion	カラム(MS側)	1.2	0.7		1943	1941	2	PASS
2,6-Dimethylaniline		1.0	0.7	1.3	1168	1166	2	PASS
2,6-Dichlorophenol		1.1	0.7	1.3	1203	1201	2	PASS
Benzothiazole	イオン源	1.1	0.7	1.3	1232	1229	3	PASS
Diethyl phthalate	その他(検体等)	0.9	0.7	1.3	1589	1587	2	PASS
Tributyl phosphate		1.3	0.7	1.3	1642	1643	-1	PASS
Butyl benzyl phthalate		0.80	0.7	1.3	2347	2345	2	PASS
Chlorpyrifos-methyl	保持時間	1.8			1880	1878	2	PASS

\*5 AIQS/NAGINATAクライテリアMix III (林純薬工業)

(2)充填剤ごとの回収率比較

充填剤ごとの精製水添加試料と河川水添加試料での回収率比較結果を図1に示しました。ジクロロボス、クロロタロニルにおいては河川水試料でSDBとHLBで回収率が低くなりましたが、C18では良好な回収率が得られました。シメトリンとEPNについては河川水試料でのC18の回収率が低くなりましたが、SDBでは良好な回収率が得られました。SDB/C18 2層充填ではいずれの成分についても良好な回収率が得られました。

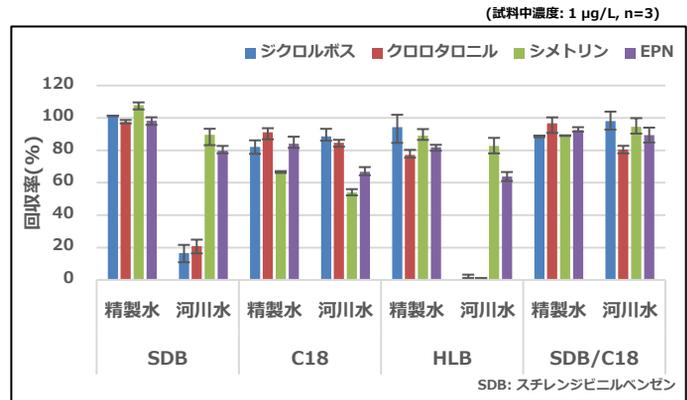


図1 充填剤ごとの回収率比較

(3) AIQSによる河川水中農薬の相対定量値および回収率

AIQSによる河川水中農薬の添加回収試験の結果を表2に示しました。相対定量値については、ジチオピルとシマジンにおいて過大評価となり、クライテリア測定結果においてもシマジンの定量値が大きく評価されていたため、装置状態による影響が考えられました。キャプタンとトリクロロホンについては河川水中での分解が示唆されましたが、それらを除く大部分の成分においてはいずれも良好な回収率およびRSD%が得られました。

表2 AIQSによる河川水中農薬の相対定量値および回収率 (試料中濃度: 1 μg/L)

化合物名	相対定量値 (μg/L)	回収率	RSD% (n=7)	化合物名	相対定量値 (μg/L)	回収率	RSD% (n=7)
EPN	1.02	88	7.0	トリフルラリン	1.34	96	6.9
アトラジン	1.36	97	7.1	トルクロホスメチル	1.61	96	6.5
アニコホス	1.08	97	5.3	ナプロバミド	1.15	98	6.6
アラクロール	1.10	98	8.4	ピフェノックス	1.36	84	6.5
イソキサチオン	1.74	92	5.4	ピクロホス	1.04	94	14.8
イソフェンホス	1.09	91	6.7	ピリダフェンチオン	1.20	93	6.6
イソプロカルブ	1.32	97	7.1	ピリプチカルブ	0.89	91	6.8
イソプロチオラン	0.90	89	7.0	ピリプロキシフェン	0.97	93	6.3
イプロジオン	0.98	88	7.9	ピロキロン	1.15	95	6.7
イプロベンホス	1.66	105	6.9	フェニトロチオン	1.41	104	6.1
エスプロカルブ	1.21	98	8.0	フェノプロカルブ	1.54	97	7.2
エディフェンホス	1.54	97	8.8	フェンチオン	1.27	85	9.0
エトフェンプロックス	0.90	70	7.7	フェントエート	1.42	94	6.3
エトリジアゾール	1.70	102	5.5	フザライド	1.11	109	5.3
カフェエストロール	1.07	102	5.4	ブタミホス	1.12	94	6.3
キャプタン	-	-	-	ブプロフェジン	0.91	89	6.3
クロルニトロフェン	1.17	91	6.0	フルトラニル	1.19	94	5.5
クロルピリホス	0.95	90	8.4	プレチラクロール	1.18	93	6.5
クロロタロニル	1.33	90	6.4	プロシメドン	1.26	89	7.1
クロロネブ	0.91	116	9.4	プロピコナゾール1	0.46	89	7.9
ジクロベニル	1.31	103	7.8	プロピコナゾール2	0.56	95	8.0
ジクロロボス	1.14	74	10.4	プロピザミド	1.40	103	6.7
ジスルホトン	1.02	83	8.4	プロモブチド	1.22	101	7.6
ジチオピル	2.25	90	9.0	ベンシクロン	1.37	78	8.1
シマジン	2.12	90	7.5	ベンディメタリン	1.08	95	6.9
シメタメトリン	1.23	86	8.3	ベンフルラリン	1.67	85	7.9
シメトエート	1.08	79	7.3	マラチオン	1.18	97	6.3
シメトリン	1.47	88	5.9	メタラキシル	1.20	92	6.3
ジメピレレート	0.90	98	6.3	メチダチオン	1.26	98	5.7
ダイアジノン	1.57	96	6.7	メルダルイムロン	0.84	88	5.6
チオベンカルブ	0.85	99	8.1	メフェナゼット	1.20	103	5.0
デニルクロール	0.86	102	5.8	メプロニル	1.02	104	6.2
テルブカルブ	1.33	99	7.6	モリネート	1.27	101	6.7
トリクロロホン	-	-	-				

まとめ

オンラインSPE-GC/MSとAIQSを組み合わせた新規の分析法により、河川水中農薬の簡便・迅速な分析が可能であることが示されました。

謝辞

本研究の一部は国立環境研究所 II 型共同研究「災害時における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発」において実施しました。