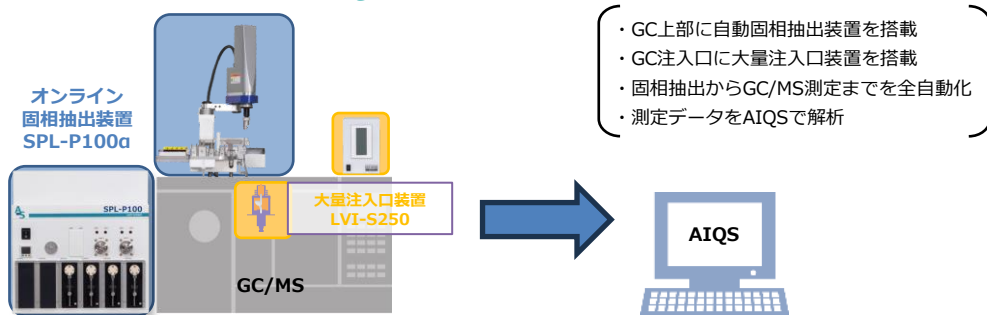


# オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム (AIQS)を用いた河川水中農薬分析 (2)

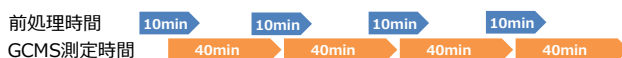
## はじめに

オンラインSPE-GC/MSは、自動固相抽出装置(SPL-P100α)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添加回収試験及び暫定マニュアル法との比較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(荒川上流) 9 mL
- MeOH\*<sup>1</sup> 1 mL
- リン酸バッファ(1mol/L) 10 μL
- 標準試薬\*<sup>2</sup>(1 mg/L) 10 μL
- サロゲート\*<sup>3</sup>(1 mg/L) 10 μL

測定バイアルに分注

試験溶液(1 μg/L)

### 固相抽出フロー

- Flash-SPE MAP\*<sup>4</sup>
- コンディショニング  
アeton-ハクソ(1/3) 400 μL  
アeton 400 μL  
水 200 μL
- 負荷[保持] 試験溶液 1 mL
- 洗浄 水 200 μL
- 乾燥 窒素パージ 120 秒
- アeton-ハクソ(1/3) 80 μL
- 溶出(ソノ®ループ®)
- アeton-ハクソ(1/3) 90 μL
- 注入(内標\*<sup>5</sup> 5 μL共注入(0.2 mg/L))
- GC/MS測定

\*<sup>1</sup> ガラス容器への吸着抑制のために添加

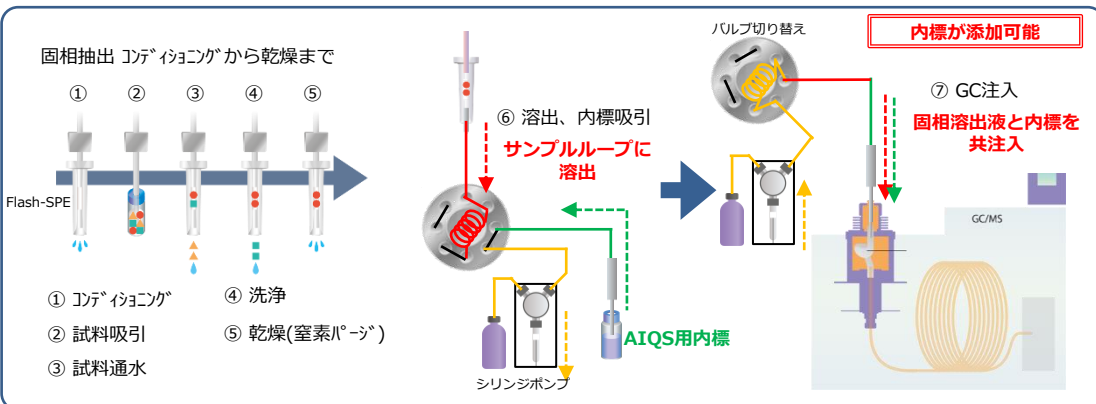
\*<sup>2</sup> 66種農薬混合標準液 水質 1-2 (富士フィルム和光純薬)

\*<sup>3</sup> シマジソン-d10 (林純薬工業)

\*<sup>4</sup> オンラインSPEシステム専用固相カートリッジ

\*<sup>5</sup> AIQS/NAGINATA内部標準Mix (林純薬工業)

## 固相抽出からGC注入までの装置動作詳細



SPL-P100α  
for SPE-GC system

### Sample



### Information

第3回  
環境化学物質合同大会

「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検討」

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>, 竹峰秀祐<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 株式会社アイステイサイエンス, <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-P100α  
LVI-S250  
Flash-SPE MAP



株式会社アイステイサイエンス

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-P100a (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

図1および図2にオンラインSPE-GCでの河川水添加回収試験の回収率結果と相対定量誤差のヒストグラムを示しました。回収率についてはサロゲートを含み概ね良好な結果が得られたが得られませんでした。AIQSの相対定量結果においては、添加濃度に対して相対定量値が1/2倍から1.5倍の範囲に66成分中の46成分が収まり、1.5倍から2倍の範囲に15成分が収まりました。添加濃度の2倍を超える成分は4成分ありました。

図3および図4には暫定マニュアル法<sup>1)</sup>とオンラインSPE-GC法の回収率および相対定量結果の比較を示しました。回収率結果において、オンラインSPE-GC法ではジクロロボスなどの高揮発性の成分が暫定マニュアル法よりも高回

収率となっており、これはオンラインSPE-GC法と暫定マニュアル法の乾燥工程の操作の違いによるものと考えられました。また、クロロタコニルにおいてもオンラインSPE-GC法は高回収率を示し、これは充填剤の違いによるものと考えられました<sup>2)</sup>。一方、キャプタンにおいては暫定マニュアル法よりも回収率が低く、これは添加後から前処理を行うまでの時間が空くことで試料水中での分解が影響している可能性が考えられました。相対定量結果の比較においては、オンラインSPE-GC法は暫定マニュアル法の結果よりも全体的に過大評価となる傾向が見られましたが、ほとんどの成分が1/2倍から2倍の範囲に収まっていることから本手法が農薬分析に適応できるものと考えられました。

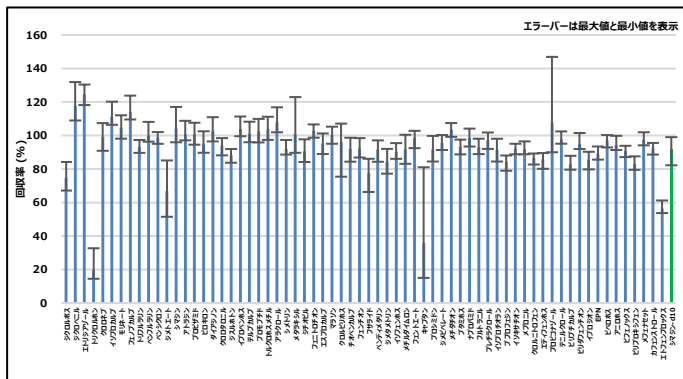


図1 河川水添加回収試験の回収率結果 (添加濃度: 1 μg/L)

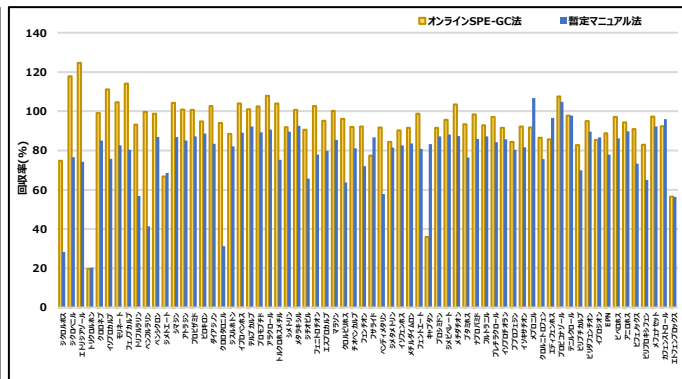


図3 オンラインSPE-GC法とAIQS暫定マニュアル法の回収率比較

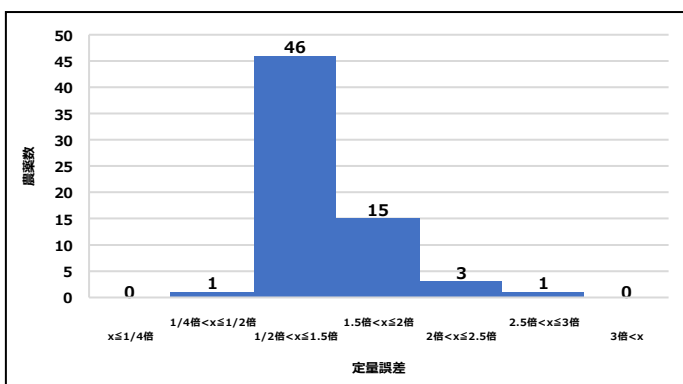


図2 河川水添加回収試験におけるAIQS相対定量誤差のヒストグラム

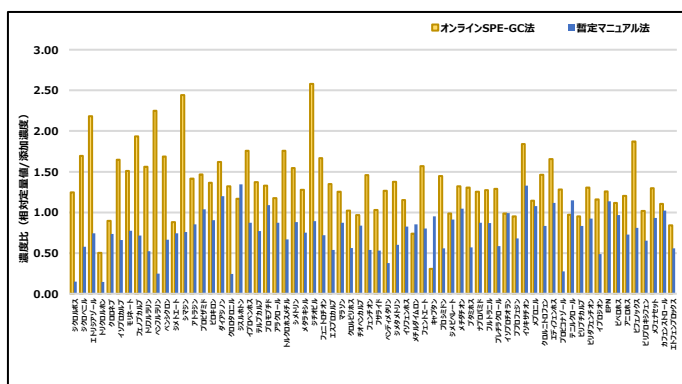


図4 オンラインSPE-GC法とAIQS暫定マニュアル法の相対定量値と添加濃度比 (>1は過大評価、<1は過小評価)

## 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「災害時等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。

## 参考文献

- 1) 環境省 AIQS-GCによるスクリーニング分析法暫定マニュアル <https://www.env.go.jp/water/chosa/>
- 2) 浅井ら、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」