

水質分析ガイドブック



株式会社 アイスティサイエンス

はじめに：

社会情勢や働き方が多様化する中、分析のあり方も変化しつつあります。

そのような状況で分析において「より迅速に」、「より簡便に」、「より精度よく」が常に求められることには変わりなく、これらが自動化への流れに向かいつつあります。

アイスティサイエンスではこれらのご要望にお応えするため固相抽出から機器測定までを自動化した「オンライン固相抽出(SPE)システム」をご提案しています。

本資料ではこのシステムを用いた水質分析の例をご紹介します。

※お断り

- 本資料で紹介する分析法は一例であり必ずしも分析結果を保証するものではありません。また分析法は日々改良しており、予告なく変更する場合があります。予めご了承ください。
- 本資料ではわかりやすさを重視するため、一部科学的でない表現や誇張した表現をしている場合がありますがご了承ください。

1, オンラインSPE-GC/MSシステムでできること	… 4
2, 分析例	… 6
1) 農薬	… 7
(1) 水質管理目標設定項目：農薬類	… 7
(2) シマジン・チオベンカルブ	… 14
(3) オンサイトSPEサンプリング法	… 19
2) ノニルフェノール	… 24
3) フェノール類	… 31
4) ジエオスミン・2-メチルイソボルネオール	… 36
3, 製品紹介	… 45
1) オンラインSPE-GCインターフェース	… 46
(1) SPL-P100	… 46
(2) SPL-P100FE	… 48
2) GC用大量注入口装置LVI-S250	… 51
3) 固相カートリッジFlash-SPE	… 54

1, オンラインSPE-GC/MS システムでできること

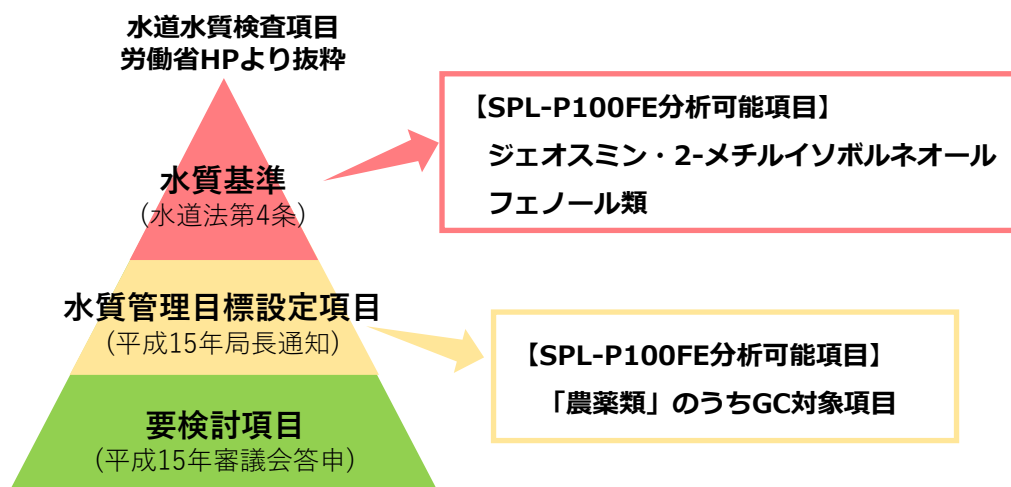
1,オンラインSPE-GC/MSシステムでできること

1,オンラインSPE-GC/MSシステムでできること

水質分析の試料である「水道水」、「環境水」にはそれぞれ法律に基づき測定する項目と基準が設定されています。本資料ではその中からオンラインSPE-GC/MSシステム SPL-P100FEで分析可能な項目をご紹介します。

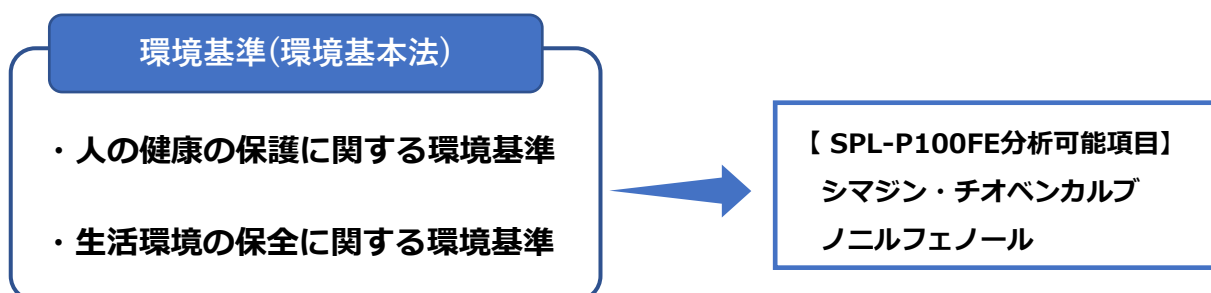
(1)水道水（厚生労働省）

水道法第4条に基づき「水質基準」が、平成15年局長通知により「水質管理目標設定項目」が定められています。その他平成15年審議会答申として「要検討項目」が設定されています。その中からジェオスミン・2-メチルイソボルネオール、フェノール類、農薬類の分析例をご紹介します。



(2)環境水（環境省）

環境基本法の公共用水域の水質汚濁に係る環境基準には「人の健康の保護に関する環境基準」と「生活環境保全に関する環境基準」が定められています。その中からシマジン・チオベンカルブとノニルフェノールの分析例をご紹介します。



(3)本システムを用いた分析法は現在のところ公定法ではありません。しかし水質管理目標設定項目の農薬類は妥当性評価を行えば水質検査結果書の発行が可能です。またその他の項目については自主検査、モニタリング検査としての活用することができます。

参考資料：

- ・ 厚生労働省HP：<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>
- ・ 環境省HP：<https://www.env.go.jp/kijun/mizu.html>

2, 分析例

- 1) 農薬
 - (1) 水質管理目標設定項目：農薬類
 - (2) シマジン・チオベンカルブ
 - (3) オンサイトSPEサンプリング法
- 2) ノニルフェノール
- 3) フェノール類
- 4) ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

2,1)(1)農薬 水質管理目標設定項目：農薬類

2,1)農薬 水質管理目標設定項目：農薬類

農薬類

水道水質検査項目の中の水質管理目標設定項目に含まれる農薬は田畑やゴルフ場等で使用される殺虫剤や殺菌剤、除草剤など多種類の農薬のうち、水道原水に混入する可能性の高いものが選定されています。検査項目としては「農薬類」として一つの項目に設定されており、各農薬の検出値と目標値の比の和で評価することになっています。

水質管理目標値：1以下(検出値と目標値の比の和として)

化合物情報

本システムで評価した農薬の一覧です。

No.	化合物名	No.	化合物名	No.	化合物名
1	アセタミプリド	43	シプロコナゾール	85	フサライド
2	アトラジン	44	シプロジニル	86	ブタクロール
3	アニロホス	45	シマジン (CAT)	87	ブタミホス
4	アメトリン	46	シメコナゾール	88	ブタミホスオキシソ
5	アラクロール	47	ジメタメトリン	89	プロフェジン
6	イソキサチオン	48	ジメチルビンホス E	90	フラメビル
7	イソキサチオンオキシソ	49	ジメチルビンホス Z	91	フルトラニル
8	イソフェンホス	50	ジメトエート	92	プレチラクロール
9	イソフェンホスオキシソ	51	シメトリン	93	プロシミドン
10	イソプロカルブ (MIPC)	52	ジメビベレート	94	プロバニル (DCPA)
11	イソプロチオラン (IPT)	53	シンメチリン	95	プロバホス
12	イプロジオン	54	ダイアジノン	96	プロピコナゾール
13	イプロベンホス (IBP)	55	ダイアジノンオキシソ	97	プロピザミド
14	インダノファン	56	チアメトキサム	98	プロボキスル (PHC)
15	ウニコナゾール P	57	チオベンカルブ	99	プロマシル
16	エスプロカルブ	58	チフルザミド	100	プロメトリン
17	エディフェンホス (エジフェンホス、EDDP)	59	テトラクロルビンホス (CVMP)	101	プロモブチド
18	エトフェンブックス	60	テトラコナゾール	102	ベンシクロ
19	エトベンザニド	61	テニルクロール	103	ベンディメタリン
20	エトリジアゾール (エクロメゾール)	62	テブコナゾール	104	ベンフルラリン (ベスロジン)
21	エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート)	63	テルブカルブ (MBPMC)	105	ベンフレセート
22	オリサストロビン	64	トリフルミゾール	106	ホサロン
23	カズサホス	65	トリフルラリン	107	ボスカリド
24	カフェンストロール	66	トルクロホスメチル	108	ホスチアゼート
25	キノクラミン (ACN)	67	トルクロホスメチルオキシソ	109	マラオキシソ
26	クミルロン	68	ナプロバミド	110	マラソ (マラチオン)
27	クロルタルジメチル (TCTP)	69	バクプロトラゾール	111	メタラキシル
28	クロルタロニル (TPN)	70	ピフェルックス	112	メチダチオン (DMTP)
29	クロルニトロフェン (CNP)	71	ビベロホス	113	メチルダイムロン
30	クロルネブ	72	ピラクロホス	114	メトミノストロビン
31	クロルピリホス	73	ピラゾキシフェン	115	メトラクロール
32	クロルピリホスオキシソ	74	ピリダフェンチオン	116	メトリブジン
33	クロルピリホスメチル	75	ピリブチカルブ	117	メフェナセト
34	シアナジン	76	ピリプロキシフェン	118	メフロニル
35	シアノホス (CYAP)	77	ピリミノバックメチル	119	モリネート
36	ジクロフェンチオン (ECP)	78	ピリミホスメチル	120	EPN
37	ジクロベニル (DBN)	79	ピロキロン	121	EPNオキシソ
38	ジクロルボス (DDVP)	80	フェニトロチオン (MEP)	122	MPPオキシソ
39	ジスルホトン (エチルチオメトン)	81	フェニトロチオンオキシソ	123	MPPオキシソスルホキシド
40	ジチオピル	82	フェノブカルブ (BPMC)	124	MPPオキシソスルホ
41	シハロホップチル	83	フェンチオン (MPP)	125	MPPスルホキシド
42	ジフェノコナゾール	84	フェントエート (PAP)	126	MPPスルホ

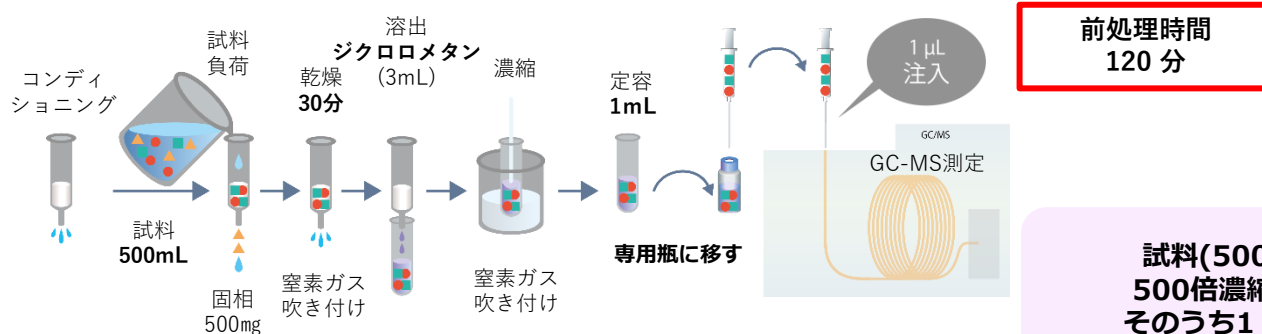
分析フロー

(1)従来法との比較

従来法では、試料500 mLを固相に負荷し目的物質を保持させ、乾燥、溶出、窒素ガス吹き付け等による溶出液の濃縮を行い最終的に1 mLに定容します。そしてそのうちの1 μ LをGCに注入しますがこれは固相に負荷した試料500 mLの1/1000、すなわち0.5 mLに相当します。

一方、本システムではGCへの注入絶対量が試料0.5 mLに相当すれば従来法と同等の感度が得られるとして分析法を構築しています。つまり試料0.5mLを充填量の少ない固相に負荷し、その溶出液全量を大量注入装置LVI-S250を用いてGCに注入します。本システムによる方法では処理時間が大幅に短縮され、溶媒使用量も少なくなりコスト削減にもつながります。また固相からの溶出にジクロロメタンではなくアセトン-ヘキサン混合溶液を使用するため作業環境の改善や環境負荷の低減といった利点もあります。

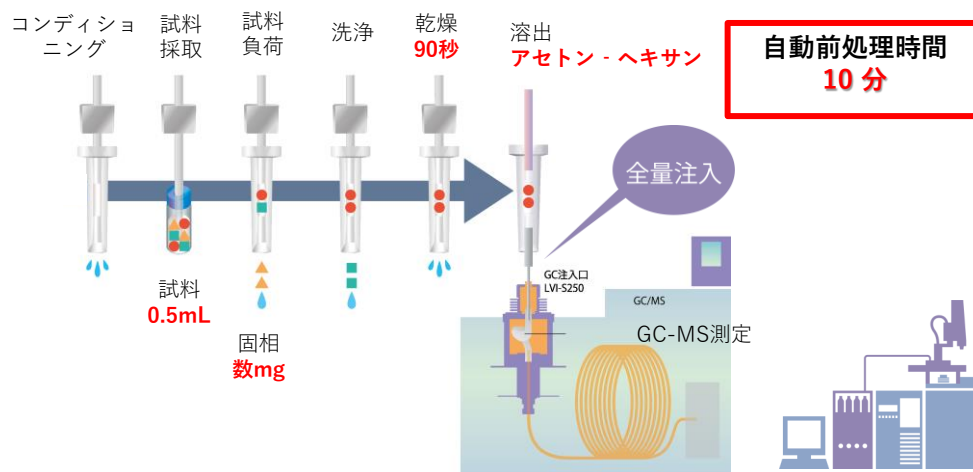
【従来法による固相抽出】



試料(500 mL)を
500倍濃縮(1 mL)
そのうち1 μ Lを注入
試料量：0.5 mL相当

500mLの1/1000しか
注入しない！

【オンラインSPE-GC SPL-P100による固相抽出】



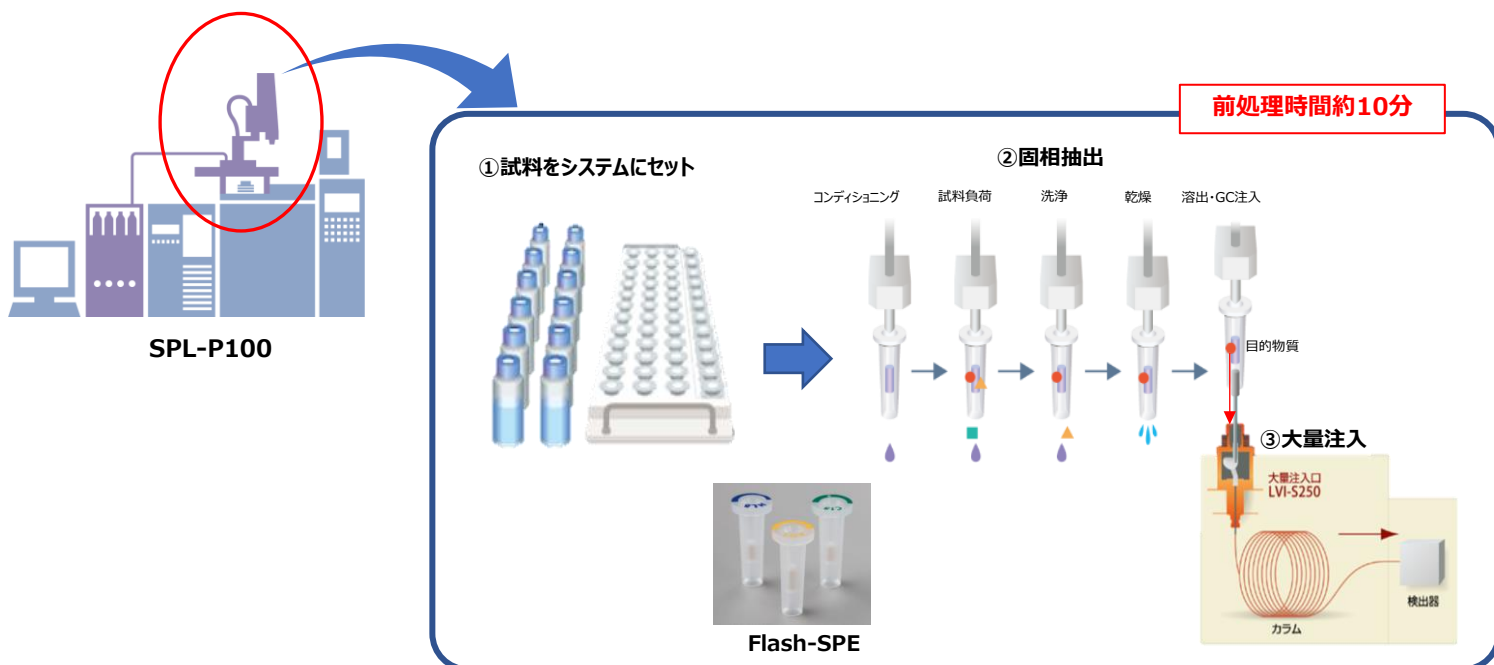
同じ感度

試料(0.5 mL)を全量注入
試料量：0.5 mL相当

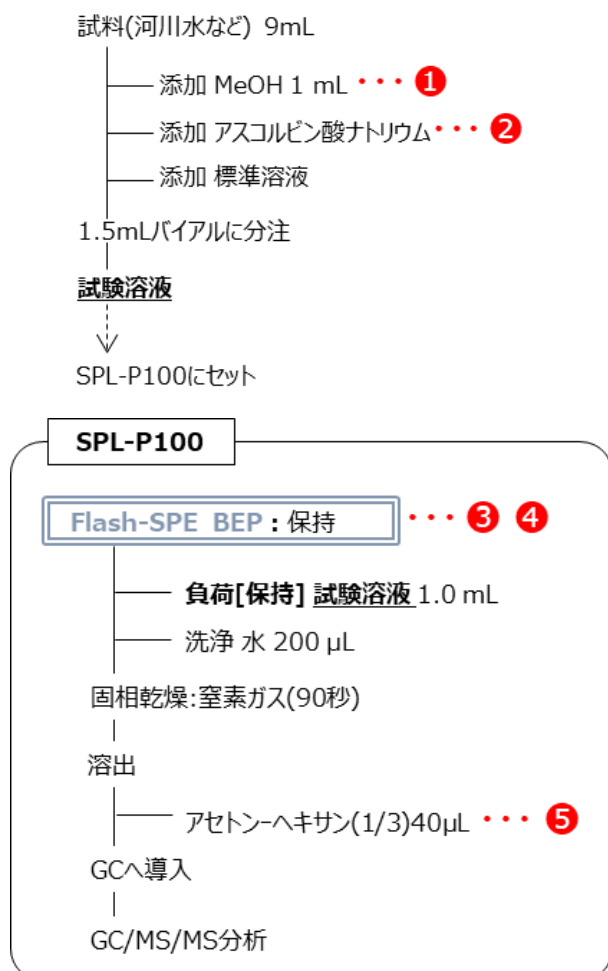
2,1)(1)農薬 水質管理目標設定項目：農薬類

(2)概要

メタノールとアスコルビン酸ナトリウムを添加した試料をSPL-P100にセットし、固相カートリッジFlash-SPE BEPを用いて固相抽出を行い、アセトン-ヘキサンで溶出し、溶出液を全量大量注入装置に導入してGC/MSで測定します。



(3)分析フロー



前処理フロー注釈

- ① 試験管等ガラス器具に吸着するのを防ぐため。
- ② アスコルビン酸ナトリウムは試験溶液中 100 ppmになるように添加する。
- ③ スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤
- ④ 固相に農薬を保持させ夾雑成分を除去します。
- ⑤ 溶出溶媒にポリエチレングリコール 300(PEG300)を含む。
(GCの共注入絶対量：500 ng)

検量線用標準溶液調製方法

(1)混合標準溶液調製方法

■混合標準溶液 1ppm/アセトン

市販の20 ppm/アセトン標準液をアセトンで希釈して1 ppmを調製する。

(2)検量線用標準溶液調製方法

10%メタノール水に標準溶液を添加して検量線用の標準溶液を調製します。

■10%メタノール水

【50mL調製の場合】

メタノール5 mLと精製水45 mLを混合します。

調製量異なる場合は各溶液をこれと同じ比率で混合します。

■検量線用標準溶液

10%メタノール水 10 mLに標準溶液を10 μ L添加し、1,000倍希釈します。

※10%メタノール水に対する標準溶液の添加量を一定にするため作製濃度の1,000倍濃度の標準溶液を10 μ L添加します。

【例：1ppb作製の場合】

10%メタノール水 10 mLに標準溶液1 ppm/アセトン標準溶液を10 μ L添加します。

(3)検量線用標準溶液の測定

(2)で作製した各標準溶液をSPL-P100にセットし、固相抽出後GC/MSで測定を行い、得られたピーク面積値と濃度から検量線を作成します。

測定条件

ここでは20mカラムを用いたFastGCによる高速分離測定の実験条件を紹介します。

【装置】

オンライン固相抽出装置 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)
GC/MS GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)

【注入口昇温条件】

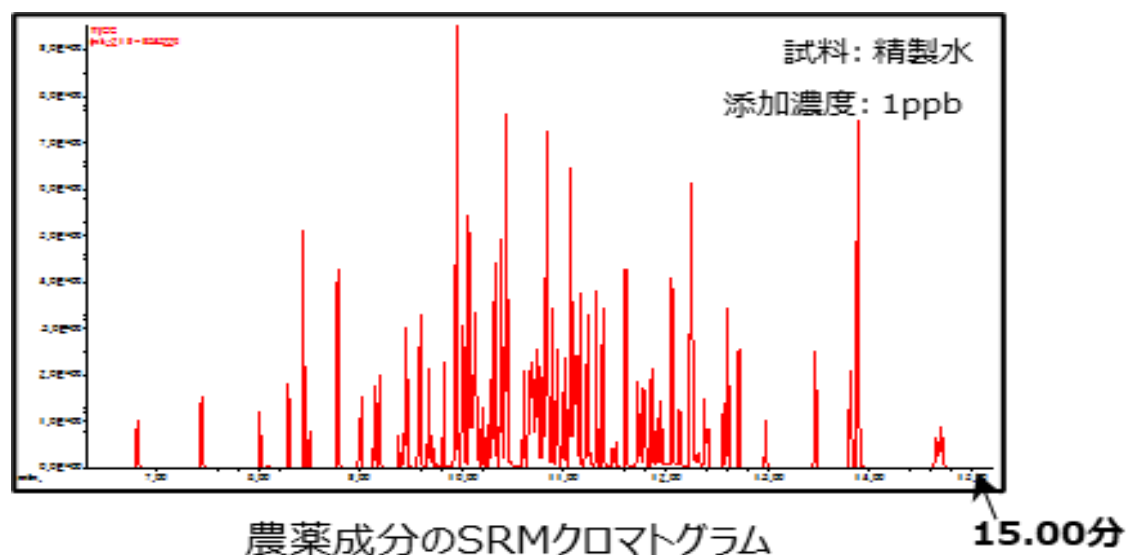
昇温プログラム：70°C(0.35min)–120°C/min–240°C–50°C/min–290°C(13min)[Total 15.7min]

【GC/MS条件】

カラム：VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 20 m, df;0.25 µm
カラム流量：1.2mL/min
昇温プログラム：60°C(3min)–25°C/min–270°C–10°C/min–310°C(3min) [Total 18.4min]
インターフェース温度：300°C
イオン源温度：280°C
測定モード：SRM

【FastGC高速分離測定のカロマトグラム】

精製水に標準溶液を1 ppbになるよう添加したSRMのカロマトグラムです。分析時間15分の間に各成分が検出されています。



2,1)(1)農薬 水質管理目標設定項目：農薬類

結果

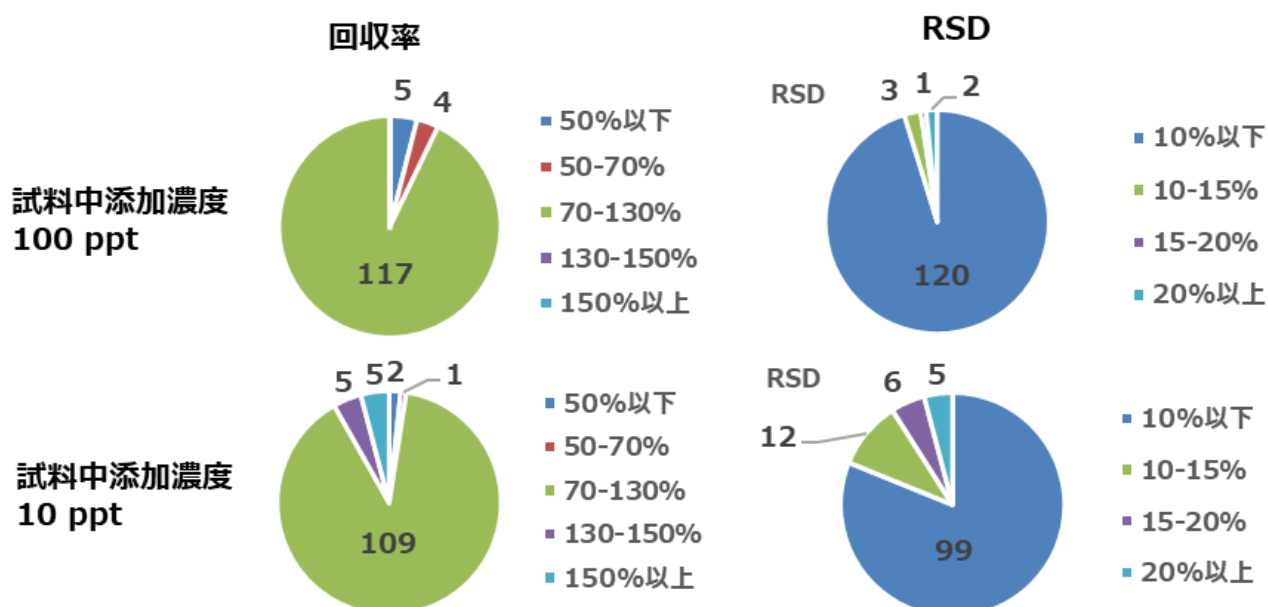
【添加回収試験結果】

併行数n=7で行った添加回収試験の回収率とRSDの分布を示します。

回収率は精製水に標準溶液を添加し固相抽出を行った面積値と河川水に標準溶液を添加し固相抽出を行った面積値との比較で算出しました。

試料中濃度100pptの試験では評価対象とした126成分のうち117成分で70-130%の回収率が得られ、120成分でRSDが20%未満となりました。

試料中濃度10pptの試験では低濃度のため評価対象となる成分数が122成分となりましたがそのうち109成分で70-130%の回収率が得られ、99成分でRSD20%未満となりました。



2,1)(1)農薬 水質管理目標設定項目：農薬類

結果

No.	化合物名	10 ppt		100 ppt		No.	化合物名	10 ppt		100 ppt	
		RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)			RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)
1	アセタミプリド	—	—	7.7	90	64	トリフルミゾール	11.1	91	3.8	92
2	アトラジン	4.6	98	4.2	97	65	トリフルラリン	7.6	96	15.5	80
3	アニコホス	5.1	90	4.2	101	66	トルクロホスメチル	5.2	107	4.1	95
4	アメトリン	10.7	101	3.8	105	67	トルクロホスメチルオキシソ	4.5	106	3.1	100
5	アラクロール	5.7	103	3.4	105	68	ナプロバミド	18.9	110	4.4	102
6	イソキサチオン	6.5	92	3.4	90	69	バクプロトラゾール	3.6	109	3.6	97
7	イソキサチオンオキシソ	—	—	87.6	8	70	ビフェノックス	11.8	124	3.6	99
8	イソフェンホス	13.5	145	4.8	98	71	ビベロホス	4.9	111	5.1	101
9	イソフェンホスオキシソ	7.1	100	3.6	92	72	ピラクロホス	3.6	97	4.2	91
10	インプロカルブ (MIPC)	3.2	101	3.4	99	73	ピラゾキシフェン	31.0	93	6.3	94
11	インプロチオラン (IPT)	7.9	113	3.4	101	74	ピリダフェンチオン	5.3	131	4.8	112
12	イプロジオン	—	—	13.4	21	75	ピリプチカルブ	3.7	101	4.2	99
13	イプロベンホス (IBP)	2.4	104	3.5	102	76	ピリプロキシフェン	4.6	103	3.8	98
14	インダノファン	7.7	87	2.9	103	77	ピリミノバックメチル	2.0	98	3.2	96
15	ウニコナゾール P	6.2	94	4.2	97	78	ピリミホスメチル	8.7	94	3.7	96
16	エスプロカルブ	5.2	103	3.8	99	79	ピロキロン	4.9	96	2.4	102
17	エディフェンホス (エジフェンホス, EDDP)	4.3	91	2.0	85	80	フェントロチオン (MEP)	10.5	131	6.5	86
18	エトフェンブロックス	20.2	194	5.3	82	81	フェントロチオンオキシソ	18.8	78	4.6	106
19	エトベンザニド	2.7	101	4.4	98	82	フェノブカルブ (BPMC)	4.5	121	3.7	101
20	エトリジアゾール (エクロメゾール)	2.6	98	7.0	94	83	フェンチオン (MPP)	21.8	76	4.8	99
21	エンドスルフェート (ベンゾエビンスルフェート)	7.6	114	4.3	109	84	フェントエート (PAP)	2.7	105	3.2	96
22	オリサストロビン	3.3	102	3.6	102	85	フサライド	8.4	62	4.5	46
23	カズサホス	1.5	100	4.4	102	86	ブタクロール	8.8	99	3.9	97
24	カフェンストロール	3.4	96	3.1	92	87	ブタミホス	6.8	102	4.8	100
25	キノクラミン (ACN)	6.2	123	4.4	109	88	ブタミホスオキシソ	6.4	95	3.6	96
26	クミルロン	5.0	86	3.4	106	89	プロロフェジン	9.2	163	4.3	105
27	クロルタルジメチル (TCTP)	7.5	113	1.7	100	90	フラメトビル	2.7	99	3.5	99
28	クロルタロニル (TPN)	—	—	9.9	42	91	フルトラニル	3.0	100	3.2	101
29	クロルニトロフェン (CNP)	6.2	135	3.5	103	92	フレチラクロー	2.8	103	5.2	97
30	クロルネブ	3.2	102	3.6	100	93	プロシミドン	11.2	123	4.2	88
31	クロルピリホス	6.9	83	3.7	93	94	プロバニル (DCPA)	3.8	116	4.5	106
32	クロルピリホスオキシソ	30.3	8	58.6	1	95	プロバホス	4.7	111	2.9	101
33	クロルピリホスメチル	8.5	98	5.3	95	96	プロビコナゾール	3.3	90	3.4	98
34	シアナジン	13.1	97	4.9	95	97	プロビザミド	3.2	94	3.2	98
35	シアノホス (CYAP)	7.6	94	3.4	100	98	プロボキシル (PHC)	2.6	96	3.2	94
36	ジクロフェンチオン (ECP)	9.3	100	4.8	94	99	プロマシ	7.5	85	7.7	67
37	ジクロベニル (DBN)	2.5	100	4.9	100	100	プロモトリン	4.6	109	4.2	100
38	ジクロルボス (DDVP)	3.7	81	2.7	75	101	プロモブチド	5.0	91	4.4	95
39	ジスルホトン (エチルチオメトン)	6.4	114	2.7	109	102	ベンシクロン	8.4	174	5.2	129
40	ジチオビル	12.5	96	6.1	96	103	ベンディメタリン	13.1	126	6.4	101
41	シハロホップブチル	7.6	72	4.3	58	104	ベンフルラリン (ベスロジン)	5.6	101	13.8	78
42	ジフェノコナゾール	2.6	104	3.3	96	105	ベンプレセート	14.7	136	3.5	110
43	シプロコナゾール	2.4	110	2.5	103	106	ホサロン	3.5	87	3.3	86
44	シプロジニル	5.2	106	4.0	97	107	ボスカリド	2.1	103	3.7	98
45	シマジン (CAT)	7.6	116	4.2	99	108	ホスチアゼート	6.1	114	5.7	97
46	シメコナゾール	3.7	105	3.5	103	109	マラオキシソ	5.0	82	3.7	77
47	ジメタメトリン	4.7	101	3.5	102	110	マラソン (マラチオン)	4.5	85	1.9	86
48	ジメチルピホス E	7.2	97	2.5	100	111	メタラキシル	59.0	127	4.5	106
49	ジメチルピホス Z	7.8	91	2.7	98	112	メチダチオン (DMTP)	6.1	99	2.5	94
50	ジメトエート	9.4	113	5.5	97	113	メチルダイムロン	9.4	161	3.3	126
51	シメトリン	4.5	86	4.0	97	114	メトミノストロビン	4.8	104	3.4	101
52	ジメビバレート	3.8	36	4.1	91	115	メトラクロー	2.8	91	4.2	98
53	シンメチリン	1.3	250	3.1	106	116	メトリブジン	6.9	118	4.6	98
54	ダイアジノン	2.4	98	3.3	102	117	メフェナセート	4.5	98	3.4	98
55	ダイアジノンオキシソ	4.1	79	2.6	65	118	メプロニル	6.6	89	3.2	98
56	チアメトキサム	13.3	81	5.0	83	119	モリネート	17.7	114	3.4	99
57	チオベンカルブ	7.0	107	4.9	96	120	E P N	10.6	111	4.5	101
58	チフルザミド	8.8	89	4.9	86	121	E P Nオキシソ	7.8	79	6.8	64
59	テトラクロルピホス (CVMP)	7.5	100	3.4	94	122	M P Pオキシソ	8.2	77	3.0	105
60	テトラコナゾール	5.0	103	4.6	94	123	M P Pオキシソスルホキシド	15.7	74	6.7	80
61	テニクロー	6.9	110	3.6	98	124	M P Pオキシソスルホ	17.9	74	6.0	80
62	テブコナゾール	2.1	104	3.3	97	125	M P Pスルホキシド	17.8	89	11.1	90
63	テルブカルブ (MBPMC)	2.6	90	3.0	96	126	M P Pスルホ	7.9	96	6.2	99

—：ピークが非検出で定量できない成分

赤字：定量できるが精度範囲から外れる成分

2,1)(2)農薬 シマジン・チオベンカルブ

2,2)農薬 シマジン・チオベンカルブ

シマジン・チオベンカルブ

シマジンとチオベンカルブは水質汚濁に係る環境基準において、人の健康の保護に関する環境基準に定められた農薬です。これらは廃棄物処理法で「特別管理産業廃棄物」として規定されています。

環境基準値：

シマジン	0.003 mg/L以下
チオベンカルブ	0.02 mg/L以下

化合物情報

シマジン

除草剤

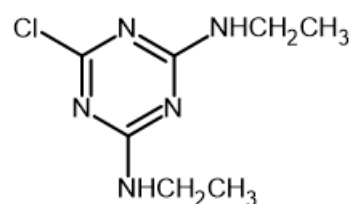
畑地や果樹園のほかに住宅地や河川敷、ゴルフ場の芝管理にも使用される。

M.F. : $C_7H_{12}ClN_5$

M.W. : 201.7

pKa : 1.62

Log P_{ow} : 2.1



チオベンカルブ

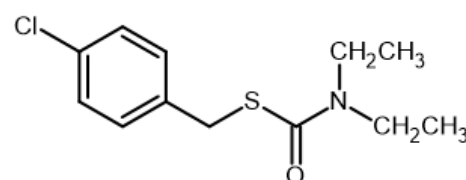
除草剤

主に水田やレタス畑で使用される。

M.F. : $C_{12}H_{16}ClNOS$

M.W. : 257.8

Log P_{ow} : 3.42

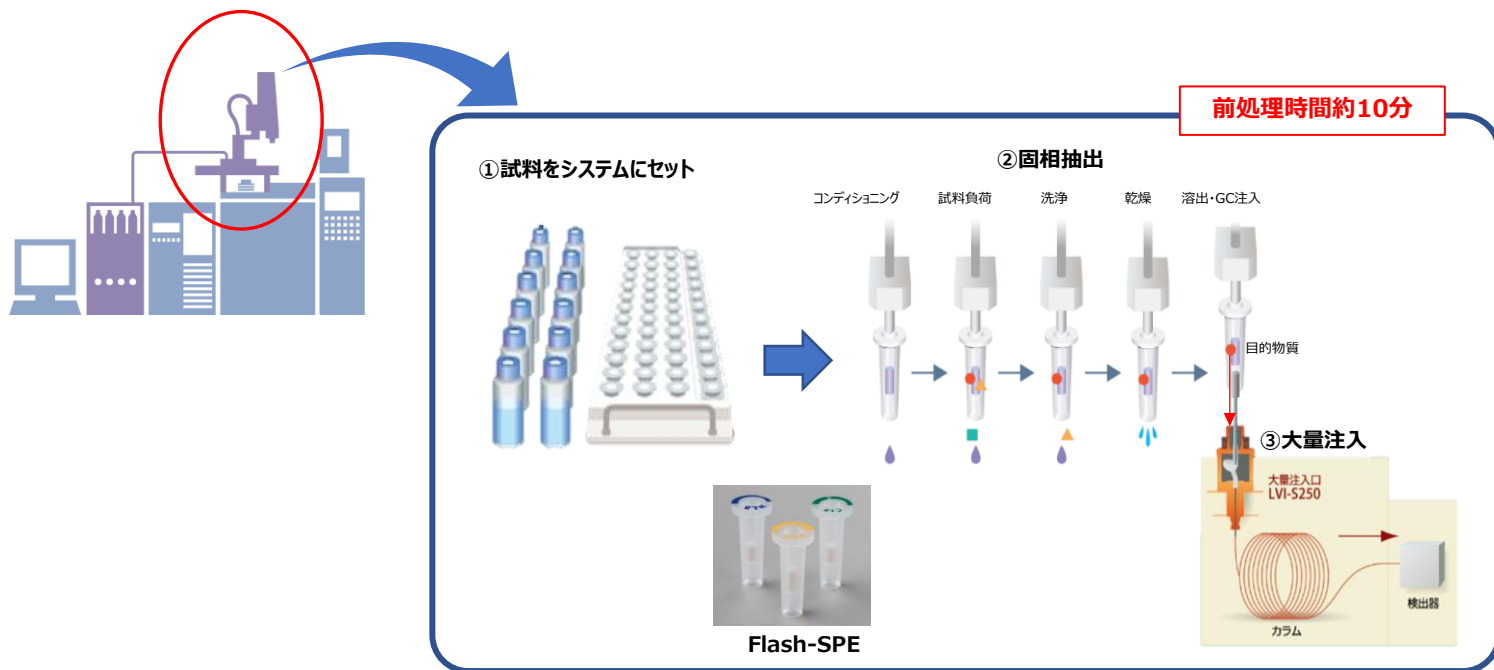


2,1)(2)農薬 シマジン・チオベンカルブ

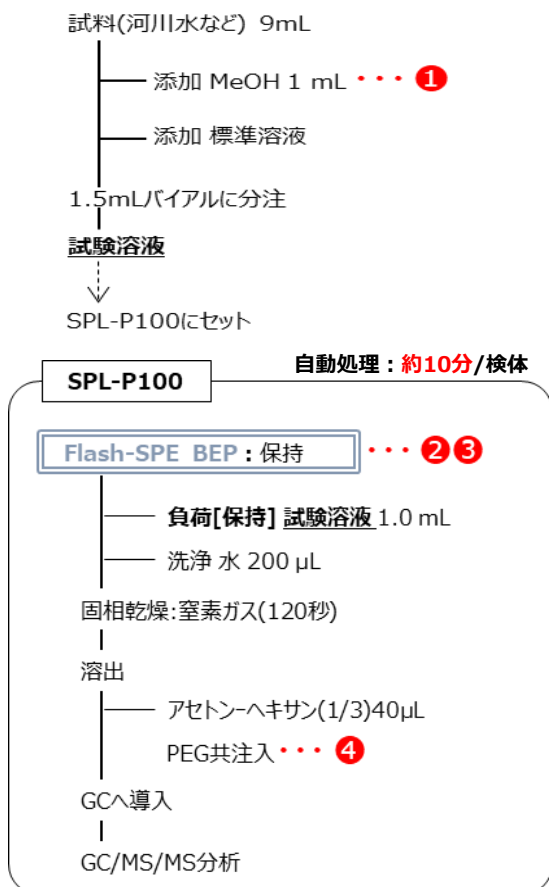
分析フロー

(1)概要

メタノールを添加した試料をSPL-P100FEにセットし、固相カートリッジFlash-SPE BEPを用いて固相抽出を行い、アセトン-ヘキサンで溶出し、溶出液を全量大量注入口装置に導入してGC/MSで測定します。



(2)フロー



前処理フロー注釈

- ① 試験管等ガラス器具に吸着するのを防ぐため。
- ② スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤
- ③ 固相に農薬を保持させ夾雑成分を除去します。
- ④ 溶出溶媒にポリエチレングリコール 300(PEG300)を含みます。
* GCへの共注入絶対量 PEG300 : 500 ng

検量線用標準溶液調製方法

(1)混合標準溶液調製方法

■混合標準溶液 1 ppm/アセトン

市販の20 ppm/アセトン標準液をアセトンで希釈して1 ppmを調製する。

(2)検量線用標準溶液調製方法

10%メタノール水に標準溶液を添加して検量線用の標準溶液を調製します。

■10%メタノール水

【50mL調製の場合】

メタノール5 mLと精製水45 mLを混合します。

調製量が異なる場合は各溶液をこれと同じ比率で混合します。

■検量線用標準溶液

10%メタノール水 10 mLに標準溶液を10 μ L添加し、1,000倍希釈します。

※10%メタノール水に対する標準溶液の添加量を一定にするため作製濃度の1,000倍濃度の標準溶液を10 μ L添加します。

【1 ppbの場合】

10%メタノール水 10 mLに標準溶液1 ppm/アセトン標準溶液を10 μ L添加します。

(3)検量線用標準溶液の測定

(2)で作製した各標準溶液をSPL-P100FEにセットし、固相抽出後GC/MSで測定を行い、得られたピーク面積値と濃度から検量線を作成します。

測定条件

【装置】

オンライン固相抽出装置 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)

GC/MS GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)

【注入口昇温条件】

70°C(0.45min)–120°C/min–240°C–50°C/min–290°C(34min)[Total 36.9min]

【GC/MS条件】

カラム : VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 30 m, df;0.25 µm

カラム流量 : 1.1mL/min

昇温プログラム : 60°C(4min)–20°C/min–200°C–5°C/min–290°C/min–10°C/min–310°C(5min)
[Total 36.0min]

インターフェース温度 : 300°C

イオン源温度 : 280°C

測定モード : SRM

【添加回収試験結果】

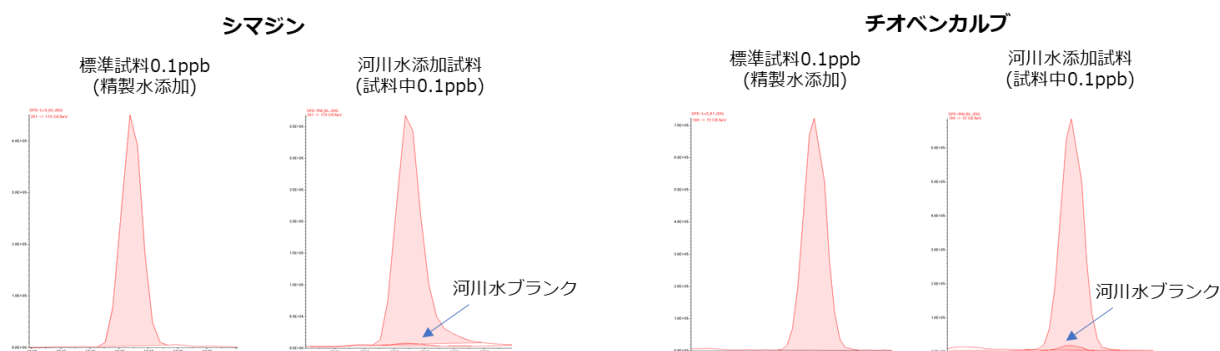
併行数n=7で行った添加回収試験の回収率とRSDを示します。回収率は精製水に標準溶液を添加し固相抽出を行った面積値と河川水に標準溶液を添加し固相抽出を行った面積値との比較で算出しました。シマジンとチオベンカルブは試料中濃度0.1 ppbと0.01 ppbともに85%以上の良好な回収率が得られ、再現性についてもいずれも5%未満の良好な結果が得られました。

化合物名	(n=7)			
	試料中添加濃度 0.01ppb		試料中添加濃度 0.1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
シマジン	93	4.8	96	0.7
チオベンカルブ	86	3.8	93	2.0

* 各ピーク的面積値はブランクの値を減算しています。

【クロマトグラム例】

河川水の添加回収試料及びそのブランクと標準溶液のクロマトグラムを示します。



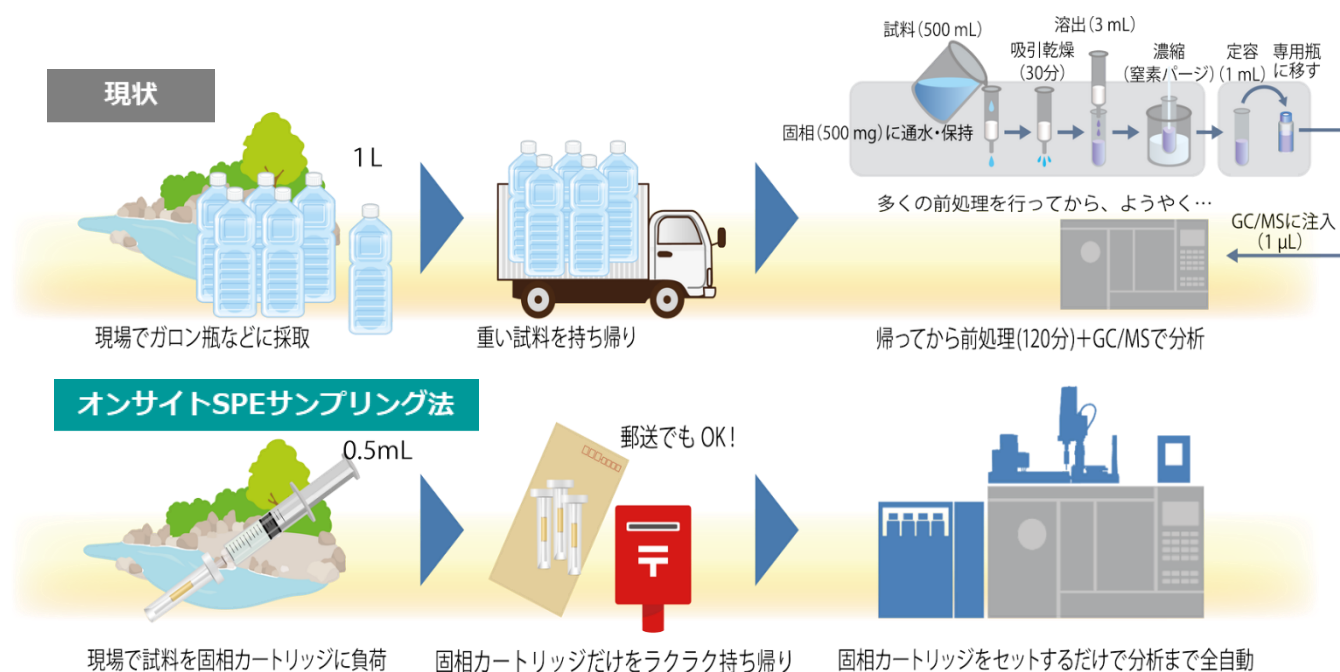
2,1)(3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

2,3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

オンサイトSPEサンプリング法

オンラインSPEサンプリング法とは試料採取現場で試料を固相カートリッジに通水し、その固相カートリッジを分析室に持ち帰って分析する方法です。

従来の水環境モニタリングでは試料採取現場で大量の試料水を採取し、それをラボに持ち帰って前処理、分析を行っています。そのため試料水の運搬や輸送には労力と費用を要しています。それに対しオンラインSPEサンプリング法では固相を持ち帰るだけでよく、さらにSPL-P100で使用する固相カートリッジ「Flash-SPE」は充填量の少ない小型固相のため通液する試料の少量化、容易な輸送など労力と費用を抑えることができるため、遠方のサンプリングにも活用が期待されます。



オンサイトSPEサンプリング法のメリット

1. 試料採取量が少量(0.5mL)のため現場で固相にサンプリングが可能
2. 試料の運搬が固相カートリッジでできる
 - ・ 労力・費用の低減
 - ・ 遠方サンプリングへの活用

2,1)(3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

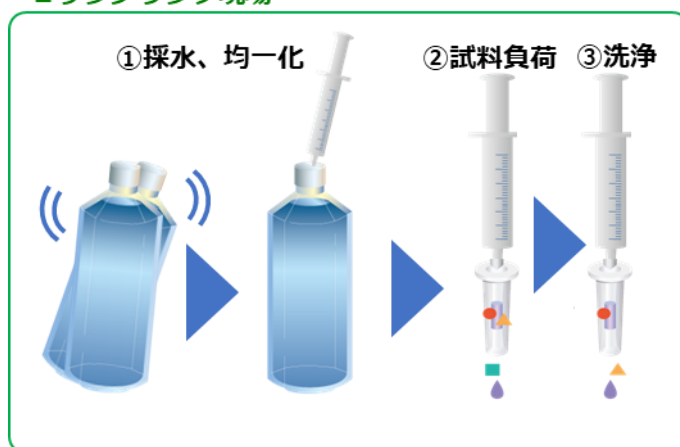
分析フロー

オンサイトSPEサンプリング法による河川水を用いた農薬の添加回収試験を紹介します。

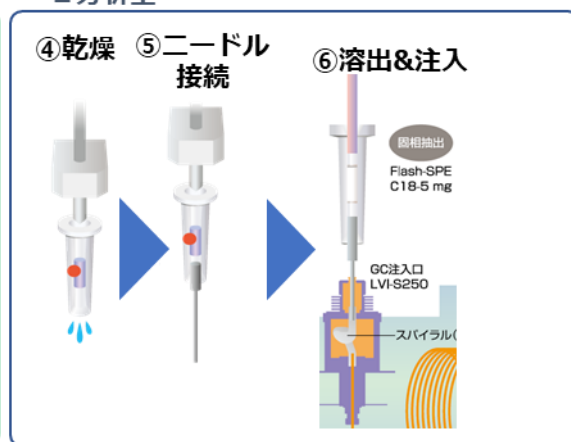
(1)概要

現場で河川水を500mL～1L採水し、振とうして均一化したあと0.5mLを分取して固相カートリッジに通液します。固相をラボに持ち帰り、SPL-P100にセットし、固相から目的物質を溶媒で溶出してGC/MSで測定します。

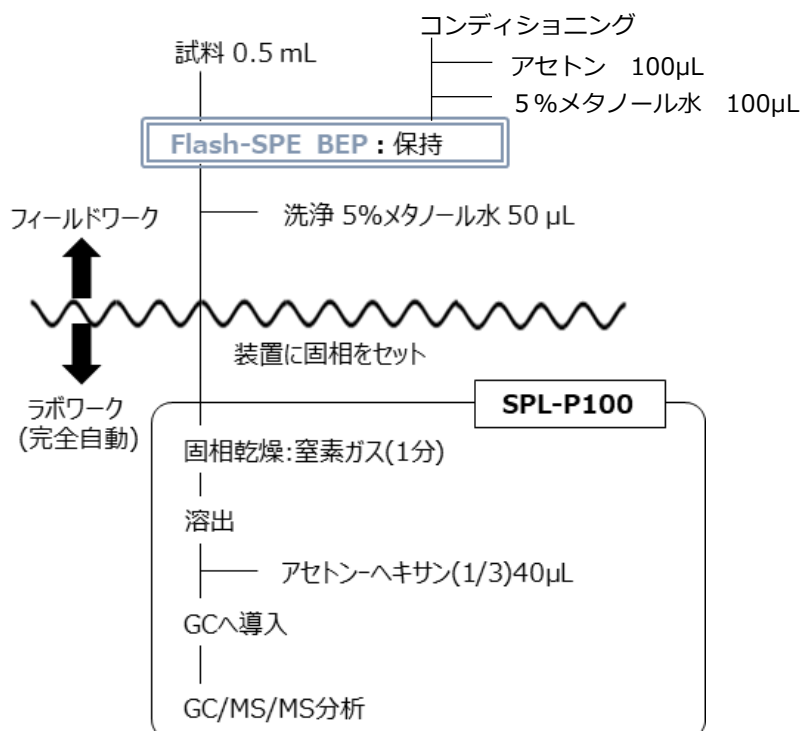
■サンプリング現場



■分析室



(2)フロー



2,1)(3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

結果

河川水に試料中0.1ppbになるように農薬を添加したところ127成分のうち83成分で70～120%の良好な回収率が得られました。低回収率となった農薬にはLogPowの大きい疎水性農薬や分解性の高い農薬が挙げられます。

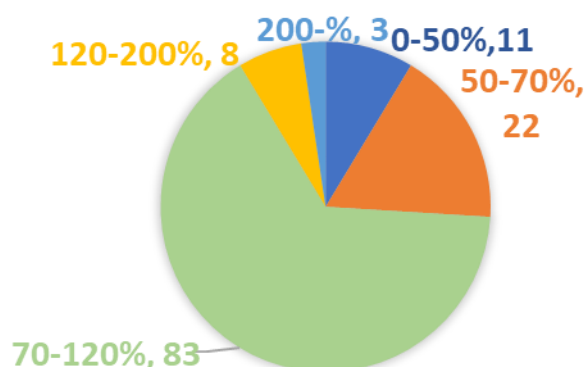
疎水性農薬は試料採水時の容器や固相負荷時のプラスチック製シリンジなどに吸着した可能性があります。

またn=5における再現性も114成分でRSD10%以下の良好な結果が得られています。

【添加回収率】

試料：河川水
添加濃度：0.1 ppb
採取量：500 μ L

回収率70-120%：
83成分/127成分



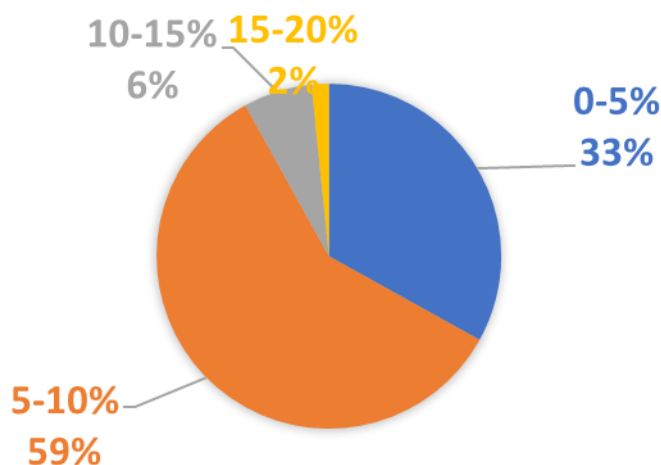
低回収率

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

【再現性】

試料：河川水
添加濃度：0.1 ppb
採取量：500 μ L
n = 5

RSD 0-10%：
114成分/127成分



2,1)(3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

固相カートリッジの保管温度

農薬が固相に保持された状態で運搬または保管したときの温度の影響を調べました。

固相に農薬を保持させて「室温(25℃)」、「冷蔵(4℃)」、「冷凍(-20℃)」の環境にて2日間放置した後にそれぞれを測定しました。その結果、ほとんどの農薬は環境による差異はみられませんでした。しかし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ました。これらは冷蔵および冷凍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わかりました。

試料保持後の固相カートリッジの保管温度による影響

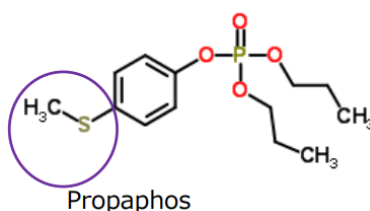
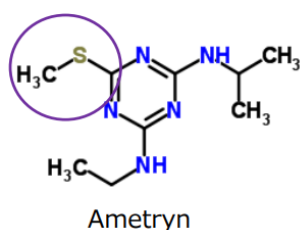
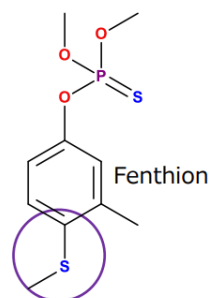
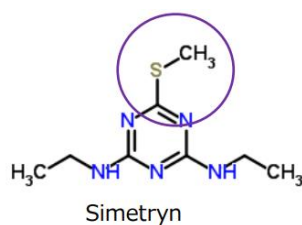
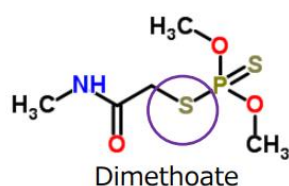
■ 保管温度で差異がみられた農薬

化合物名	室温 25℃	冷蔵 4℃	冷凍 -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
フェンチオンオキシソンスルホキシド	121	117	100
フェンチオンオキシソンスルホン	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 試料中0.1ppb

固相保管期間：2日

数値は冷凍を100とした場合の相対値

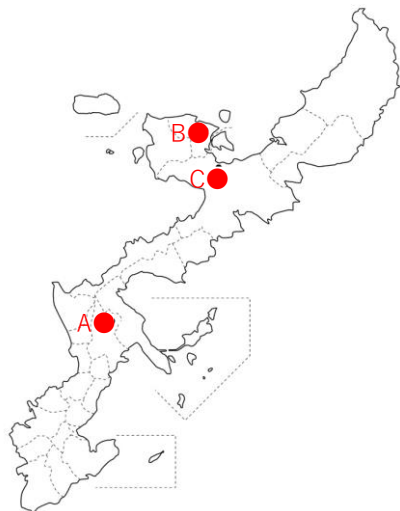


2,1)(3)農薬 応用例：オンサイトSPEサンプリング法

環境モニタリングへの活用例

オンサイトSPEサンプリング法で実施した沖縄県の環境モニタリングをご紹介します。

■ 採水場所



■ SPEサンプリング (A：天願川)



■ 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)

2,2)ノニルフェノール

2,2)ノニルフェノール

ノニルフェノール

ノニルフェノール(以下NP)はアルキルフェノール類に分類される有機化合物で、主として合成洗剤の界面活性剤の原料などに使用されています。

平成24年8月22日「環境基本法に基づく水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準」のうち、「水生生物の保全に係る環境基準」の項目に追加されました。

水生生物の保全に係る環境基準値 : 0.6~2 $\mu\text{g/L}$ 以下
(水域、類型により異なる)

化合物情報

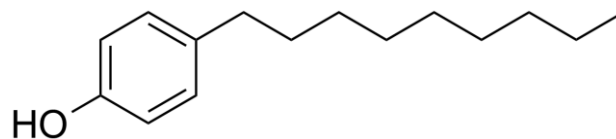
ノニルフェノールはノニル基の分岐や置換位置により多くの異性体があり、理論上は211種の異性体が存在します。水環境中から主に検出され、内分泌攪乱作用が強いのはパラ異性体(4-NP)の分岐型とされています。

ノニルフェノール(4-ノニルフェノール)

M.F. : $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$

M.W. : 220.35

Log P_{ow} : 3.28

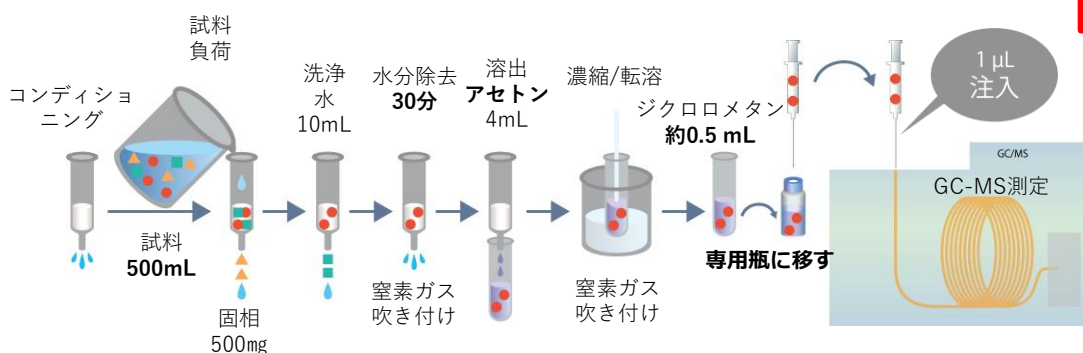


(1)従来法との比較

従来法では、試料500 mLを固相に負荷し目的物質を保持させ、洗浄、水分除去、溶出、窒素ガス吹き付け等により溶出液を約0.5 mLに濃縮します。そしてそのうちの1 μ LをGCに注入しますがこれは固相に負荷した試料500 mLの1/500、すなわち1 mLに相当します。

一方本システムでは、GCへの注入絶対量が試料1 mLに相当すれば従来法と同等の感度が得られるとして試料1 mLを固相に負荷し、その溶出液全量をGCに注入します。この方法では処理時間が大幅に短縮される上、充填量の少ない固相を使用するため溶媒使用量が少なくコスト削減にもつながります。また最終溶媒としてジクロロメタンではなくアセトン-ヘキサン混合溶液を使用するため作業環境の改善や環境負荷の低減といった利点もあります。

【従来法による固相抽出】

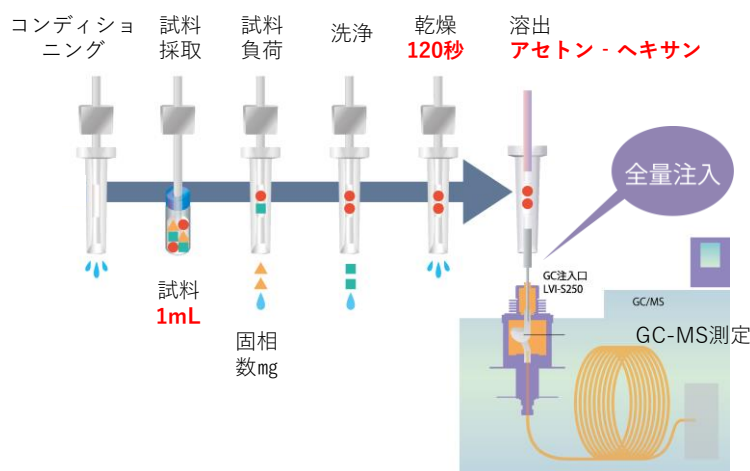


前処理時間
120 分

試料(500 mL)を
1000倍濃縮(約0.5 mL)
そのうち1 μ Lを注入
試料量: 1 mL相当

500mLの1/500しか
注入しない!

【オンラインSPE-GC SPL-P100による固相抽出】



自動前処理時間
10 分

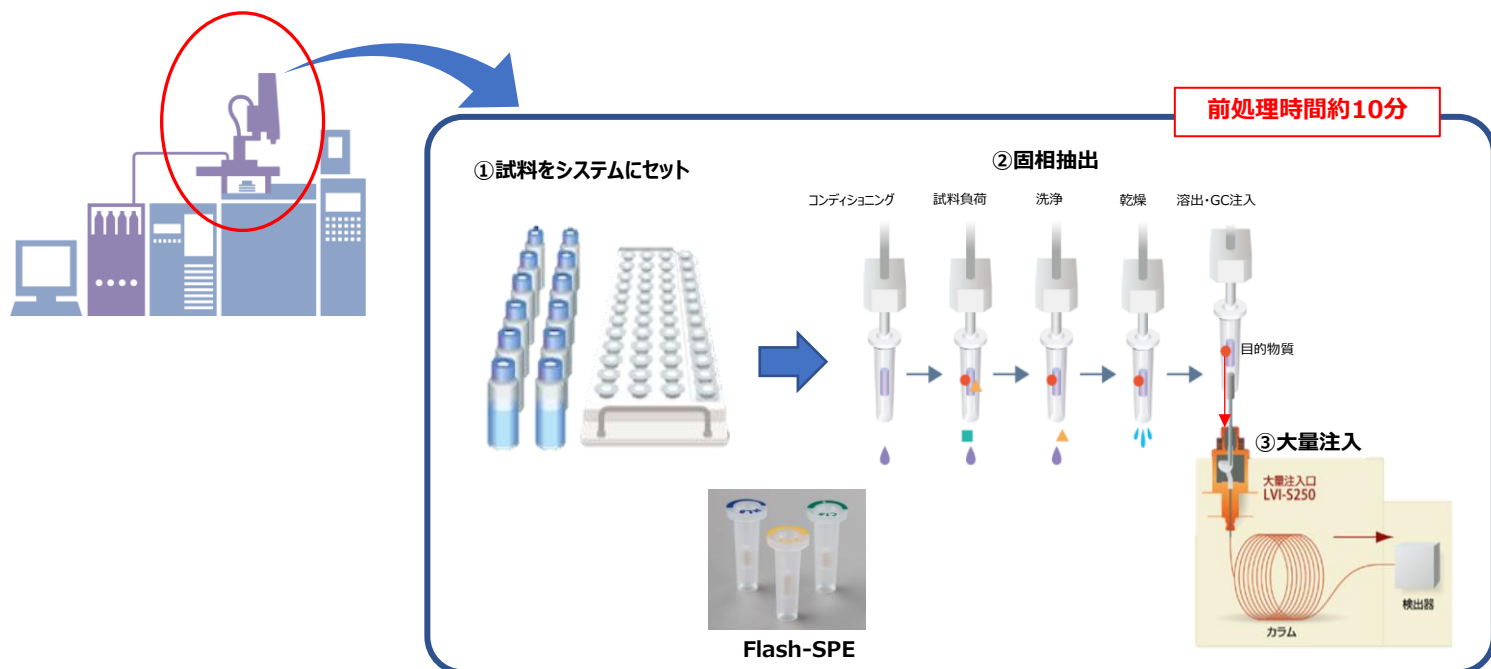
同じ感度

試料(1 mL)を全量注入
試料量: 1 mL相当

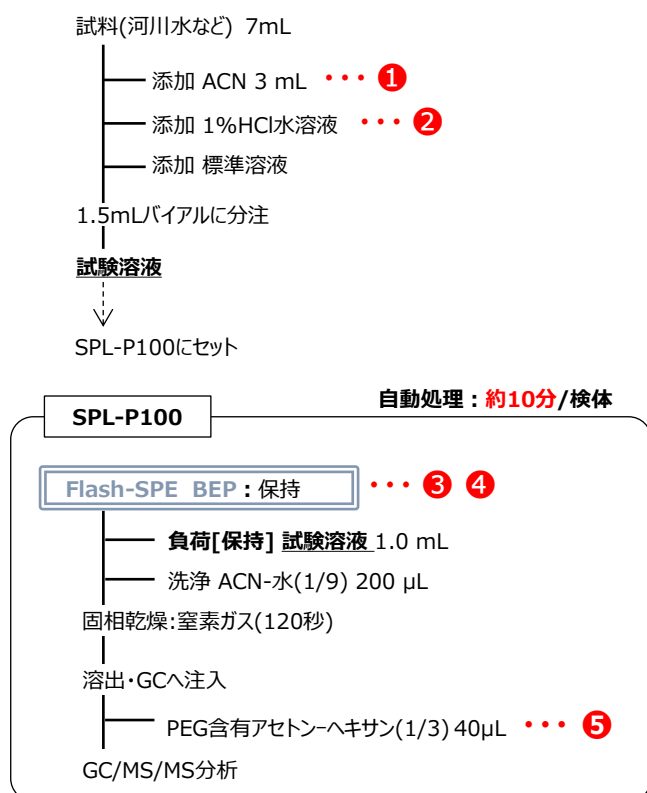
2,2)ノニルフェノール

(2)概要

アセトニトリルと塩酸を添加して酸性状態にした試料をSPL-P100FEにセットし、固相カートリッジ Flash-SPE BEPを用いて固相抽出を行い、アセトン-ヘキサンで溶出し、全量を大量注入口装置に導入して GC/MSで測定します。



(3)フロー



前処理フロー注釈

- ① バイアル等ガラス器具への吸着を防ぐため。
- ② 1% HClを用いて試料のpHが3になるように添加します。
- ③ スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤
- ④ 固相にノニルフェノールを保持させ夾雑成分を除去します。
- ⑤ 溶出溶媒にポリエチレングリコール 300(PEG300)を含みます。
* GCへの共注入絶対量 PEG300 : 800 ng)

2,2)ノニルフェノール

検量線用標準溶液調製方法

(1) 標準原液調製方法

■標準原液 10,000 ppm/アセトン

4-ノニルフェノールの標準品をアセトンに溶解して10,000 ppmを調製する。

(2)標準溶液調製方法

■標準溶液 1 ppm/アセトン

標準原液10,000 ppmをアセトンで希釈して1 ppmを調製する。

10,000倍希釈になるので段階希釈することをお勧めします。

(3)検量線用標準溶液調製方法

30%アセトニトリル-水(pH3)に標準溶液を添加して検量線用の標準溶液を調製します。

■30%アセトニトリル-水(pH3)

【50 mL調製の場合】

アセトニトリル15 mL、1%塩酸0.7 mL、精製水34.3mLを混合します。調製量が異なる場合は各溶液をこれと同じ比率で混合します。

■検量線用標準溶液

30%アセトニトリル-水(pH3) 10 mLに標準溶液を10 μ L添加し、1,000倍希釈します。

※30%アセトニトリル-水(pH3)に対する標準溶液の添加量を一定にするため作製濃度の1,000倍濃度の標準溶液を10 μ L添加します。

【1 ppbの場合】

30%アセトニトリル-水(pH3) 10 mLに標準溶液1 ppm/アセトンを10 μ L添加します。

【0.5 ppbの場合】

30%アセトニトリル-水(pH3) 10 mLに標準溶液0.5 ppm/アセトンを10 μ L添加します。

(4)検量線用標準溶液の測定

(3)で作製した各標準溶液をSPL-P100FEにセットし、固相抽出後GC/MSで測定を行い、得られたピーク面積値と濃度から検量線を作成します。

2,2)ノニルフェノール

測定条件

【装置】

オンライン固相抽出装置 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)
GC/MS GCMS TQ8040(島津製作所)

【注入口昇温条件】

70℃(0.47 min)–120℃/min–240℃–50℃/min–290℃(18.51 min) [total 21.4 min]

【GC/MS条件】

カラム : VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 30 m, df;0.25 µm

カラム流量 : 1.20 mL/min

昇温プログラム : 60℃(3 min)–25 °C/min–140 °C–5 °C/min–180 °C–25 °C/min–310 °C(5 min)
[total 24.4 min]

インターフェース温度 : 310℃

イオン源温度 : 250℃

測定モード : MRM

参考条件

【注入口昇温条件】

70℃(0.47 min)–120℃/min–240℃–50℃/min–**300℃**

【GC/MS条件】

カラム : VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 30 m, df;0.25 µm

昇温プログラム : 60℃(3 min)–25 °C/min–140 °C–5 °C/min–180 °C–25 °C/min–**320 °C**(5 min)

イオン源温度 : **280℃**

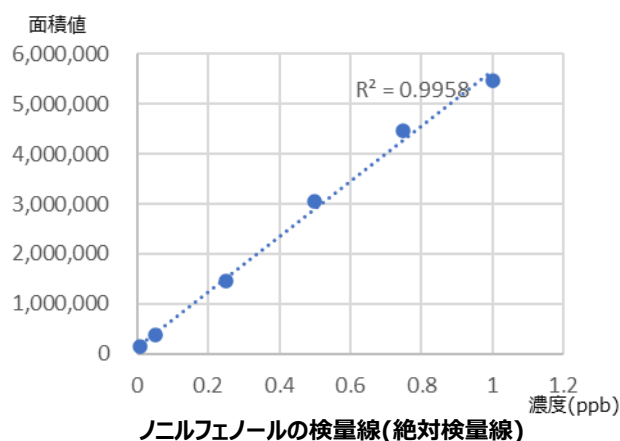
2,2)ノニルフェノール

結果

(1)検量線

ミネラルウォーターに0.01～1 ppbまでの標準溶液を添加し固相抽出を行い得られた面積値から検量線を作成しました。面積値はNP1～NP13の各ピークの合計値です。 $R^2=0.9958$ の良好な直線性が得られました。

* 各ピーク的面積値はブランクの値を減算しています。



(2)添加回収試験結果

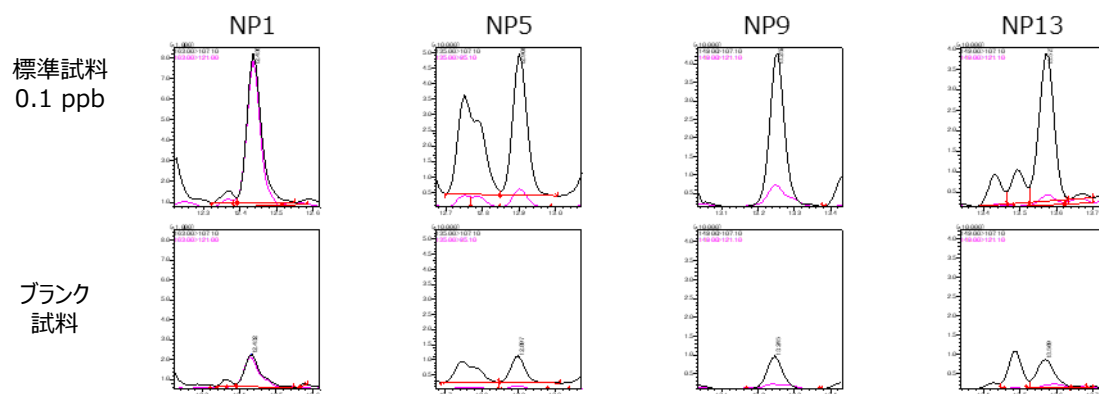
河川水を用いてn=5で行った添加回収試験の回収率とRSDを示します。回収率はミネラルウォーターに標準溶液を添加し、固相抽出を行った面積値と河川水に標準溶液を添加し固相抽出を行った面積値との比較で算出しました。試料中濃度0.1 ppb、0.5 ppb、1 ppbのいずれの濃度でも86～130%の良好な回収率が得られました。また再現性についても各濃度とも5%未満の良好な結果が得られました。

河川水における添加回収率とRSD

化合物名	(n=5)					
	試料中添加濃度 0.1ppb		試料中添加濃度 0.5ppb		試料中添加濃度 1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
NP1	116	1.5	115	2.7	104	1.3
NP2	112	1.8	119	2.0	111	0.9
NP3	107	2.2	117	1.4	107	1.2
NP4	118	2.0	118	2.4	112	2.6
NP5	114	2.3	117	1.7	109	1.1
NP6	125	1.7	122	2.4	111	1.1
NP7	121	2.7	123	2.3	112	1.3
NP8	117	1.6	119	2.8	108	1.3
NP9	105	1.6	117	2.4	110	1.6
NP10	130	4.6	117	2.9	110	1.1
NP11	86	1.6	111	2.1	106	1.6
NP12	102	2.0	113	3.2	105	2.1
NP13	114	1.7	113	2.0	110	0.9

(3)ブランク試験

ミネラルウォーターのブランク試料と標準溶液(0.1 ppb)を添加した試料の代表的なMRMのクロマトグラムを示します。



ミネラルウォーターにおける標準試料(0.1 ppb)とブランク試料のMRMクロマトグラムの例

2,3)フェノール類

2,2)フェノール類

フェノール類

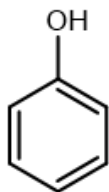
フェノールは消毒剤、樹脂、染料、製薬などの原料として広く使用されている物質です。水道法ではフェノールとクロロフェノールが対象となっています。フェノールを含有する水は水道の塩素処理によりクロロフェノールとなり、特に2,4-ジクロロフェノールはごく微量でも水に不快な臭味をつけるとされています。フェノール類の基準値は異臭障害防止の観点から設定されています。

水質基準値： フェノール類 フェノールの量に換算して0.005mg/L以下

化合物情報

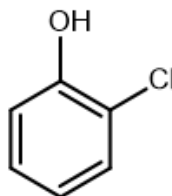
フェノール

M.F. : C_6H_5OH
M.W. : 94.11
pKa : 9.92
logpow : 1.48



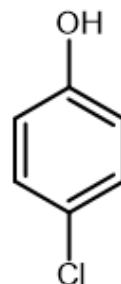
2-クロロフェノール

M.F. : C_6H_5ClO
M.W. : 128.56
pKa : 8.52
logpow : 2.17



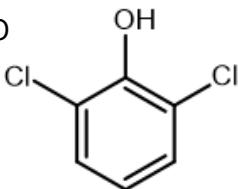
4-クロロフェノール

M.F. : C_6H_5ClO
M.W. : 128.56
pKa : 9.37
logpow : 2.35



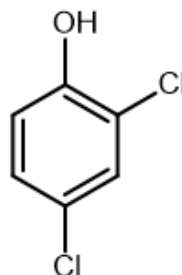
2,6-ジクロロフェノール

M.F. : $C_6H_4Cl_2O$
M.W. : 163.0
pKa : 6.78
logpow : 2.86



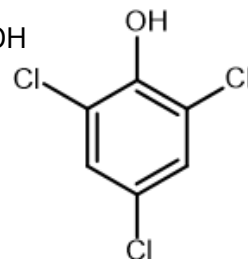
2,4-ジクロロフェノール

M.F. : $C_6H_4Cl_2O$
M.W. : 163.0
pKa : 7.90
logpow : 3.06



2,4,6-トリクロロフェノール

M.F. : $C_6H_2Cl_3OH$
M.W. : 197.45
pKa : 5.99
logpow : 3.69



2,3)フェノール類

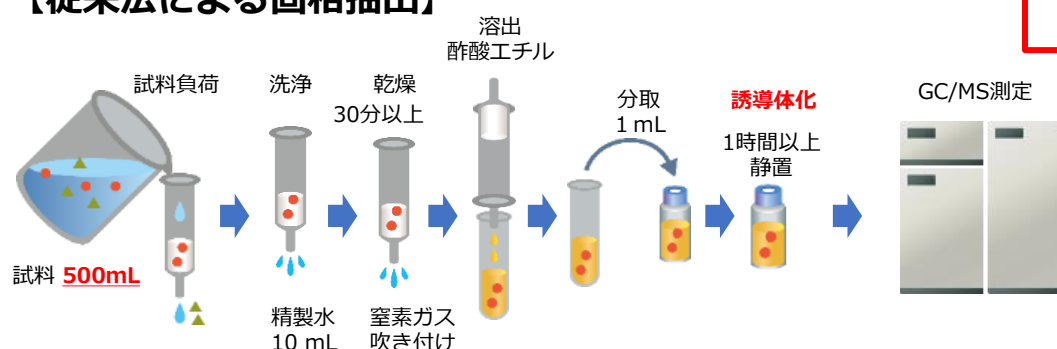
分析フロー

(1)従来法との比較

従来法では、試料500 mLを固相に負荷し目的物質を保持させ、洗浄、乾燥、溶出ののち誘導体化試薬を加えて誘導体化を行います。これらの工程の中で固相乾燥に30分以上、誘導体化には1時間以上を必要となります。

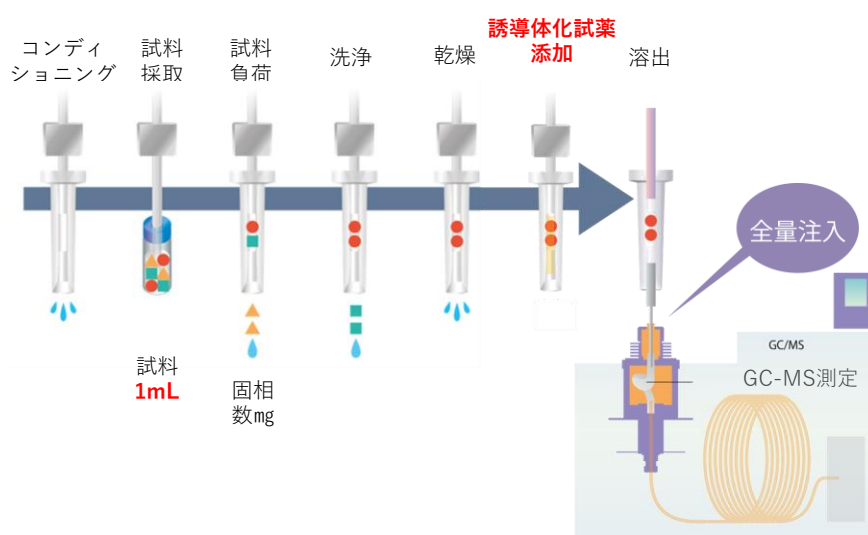
一方本システムでは、固相への負荷、洗浄、乾燥の工程は同じですが乾燥は120秒(2分)です。また誘導体化は誘導体化試薬を固相に添加し、溶出することで行います。これにより誘導体化時間も数分となります。このように誘導体化以下も短時間、かつ全自動で行えるため分析の効率が向上します。

【従来法による固相抽出】



前処理時間
120 分

【オンラインSPE-GC SPL-P100による固相抽出】

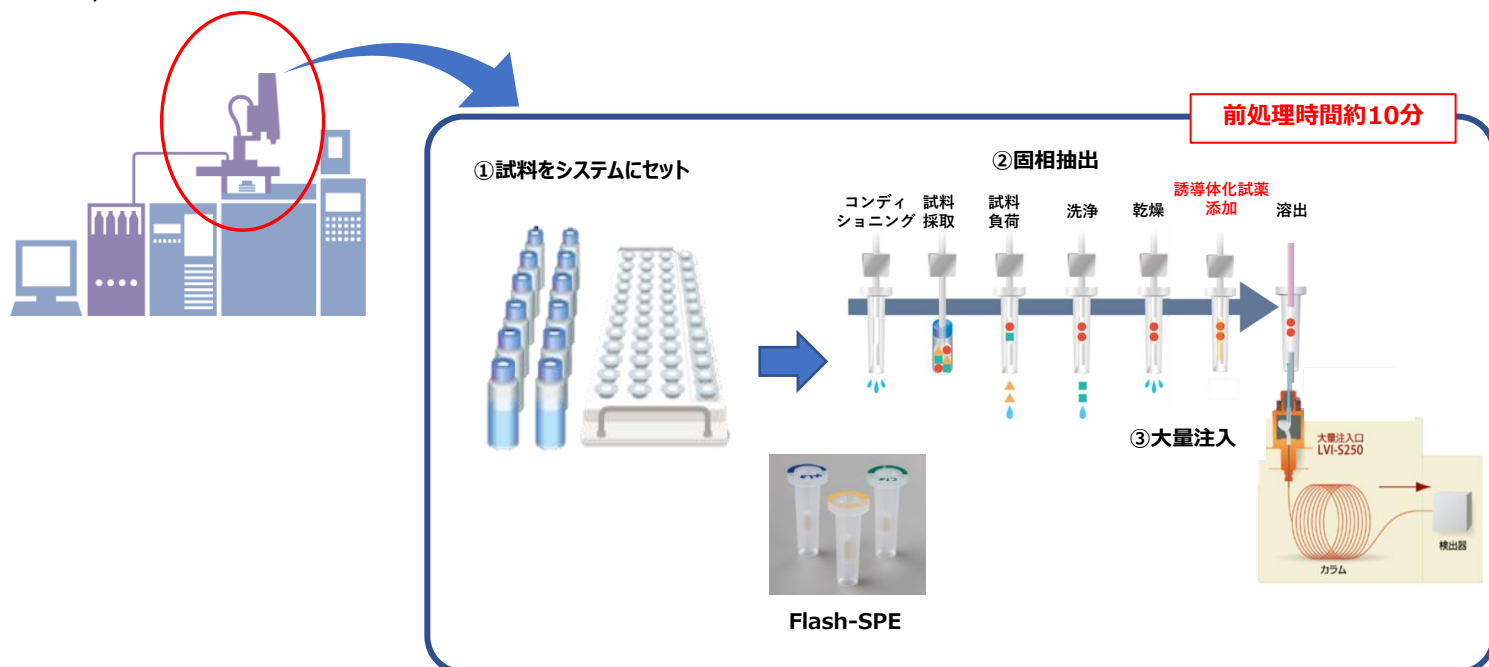


自動前処理時間
10 分

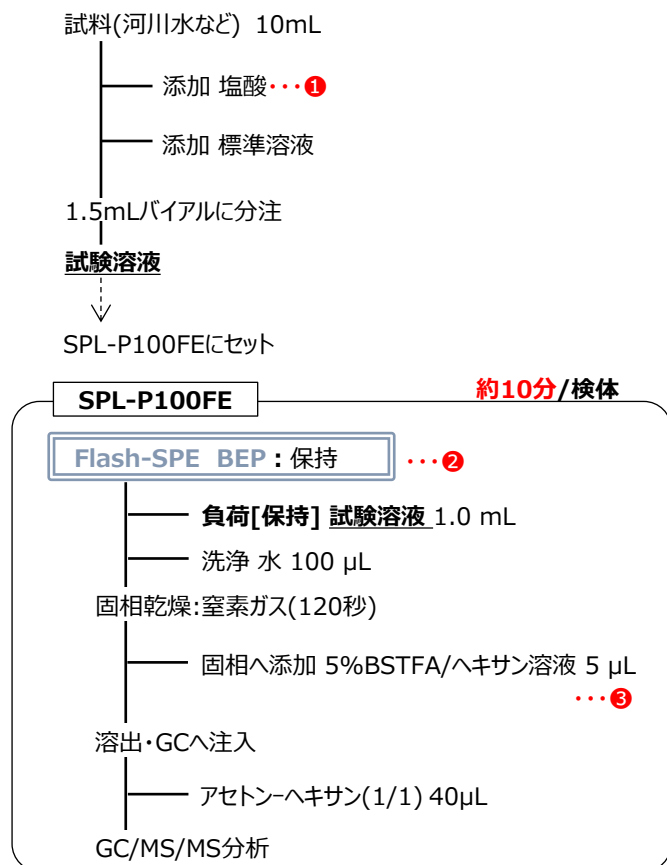
2,3)フェノール類

(2)概要

塩酸を添加して酸性状態にした試料をSPL-P100FEにセットします。固相カートリッジFlash-SPE BEPを用いて固相抽出を行い、固相に誘導体化試薬を添加してアセトン-ヘキサンで溶出し、全量を大量注入口装置に導入してGC/MSで測定します。



(3)フロー



前処理フロー注釈

- ① 試料のpHが2.5になるように添加
- ② スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤
- ③ 誘導体化試薬を添加

2,3)フェノール類

測定条件

【装置】

オンライン固相抽出装置 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)

GC/MS GCMS TQ8040(島津製作所)

【注入口昇温条件】

70℃(0.42 min)–120℃/min–290℃ (13.40 min) [total 15.65 min]

【GC/MS条件】

カラム : VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 30 m, df;0.25 μm

カラム流量 : 0.99 mL/min

昇温プログラム : 50℃(4 min)–20 °C/min–180 °C–25 °C/min–310 °C(3 min)
[total 18.7 min]

インターフェース温度 : 290 °C

イオン源温度 : 250 °C

測定モード : MRM

2,3)フェノール類

結果

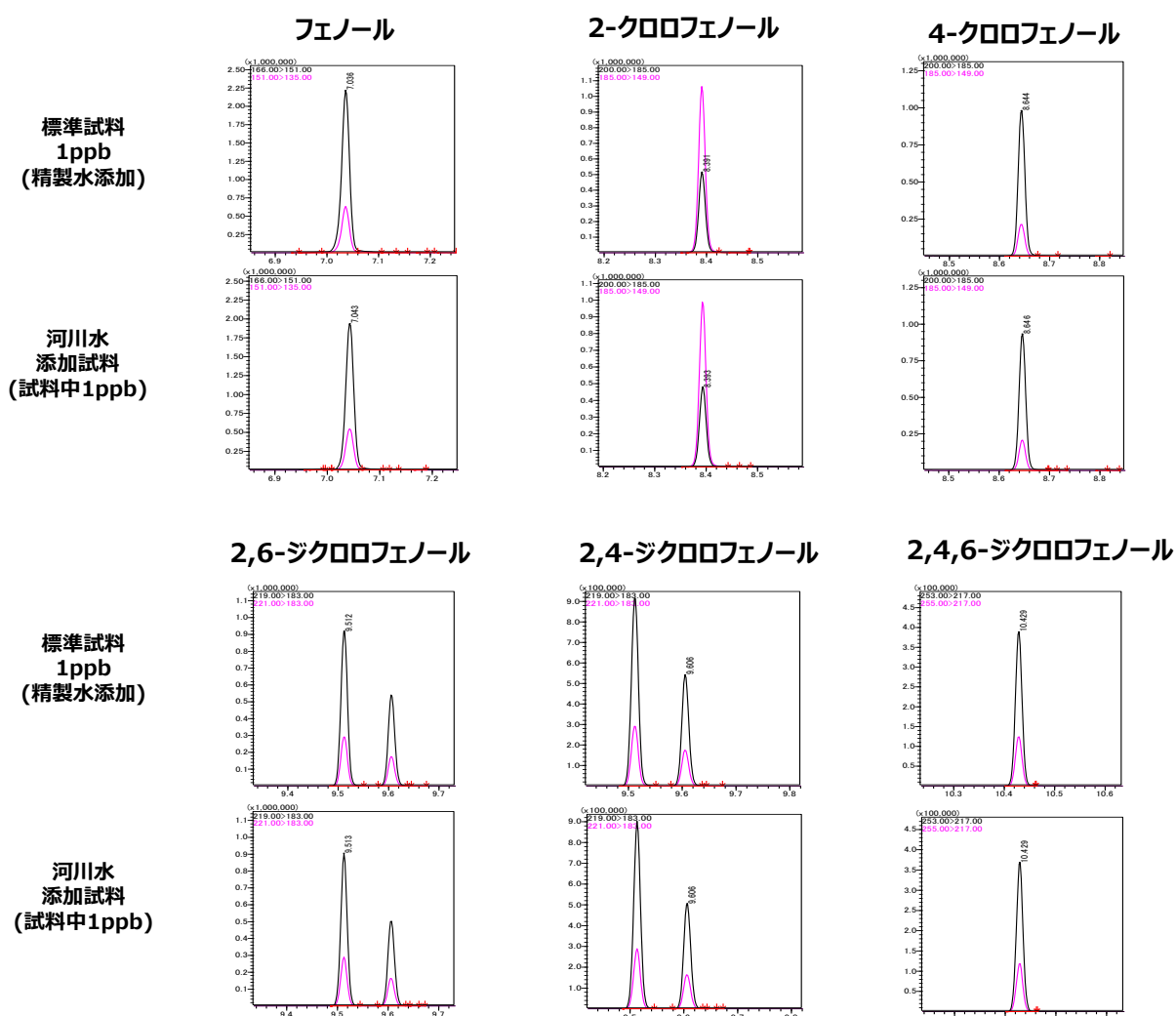
(1)添加回収試験結果

試料中濃度1ppbにおける併行数 $n =$ の添加回収試験の結果を示します。いずれの化合物も回収率が90%以上であり、再現性も3%未満の良好な結果が得られました。

化合物名	試料中濃度	
	1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)
フェノール	91	1.1
2-クロロフェノール	95	2.0
4-クロロフェノール	94	1.9
2,6-ジクロロフェノール	97	2.4
2,4-ジクロロフェノール	95	2.2
2,4,6-トリクロロフェノール	95	1.7

(2)クロマトグラム例

河川水の添加回収試料および標準溶液(精製水添加固相抽出あり)のクロマトグラムを示します。



2,4)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

2,4)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

ジェオスミン、2-メチルイソボルネオール(以下2-MIB)は湖沼などの富栄養化現象に伴い発生する藍藻類や放線菌によって産生されるカビ臭原因物質です。水道水では異臭障害防止の観点から基準値が設定されています。これらの物質は極少量(5ng/L程度)でもヒトが感知できるとされており基準値は「0.00001mg/L以下(10ppt以下)」と極めて低い値となっています。

水質基準値：

ジェオスミン	0.00001mg/L以下 (10ppt以下)
2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下 (10ppt以下)

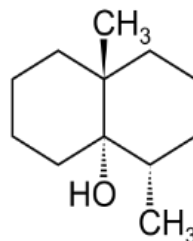
化合物情報

ジェオスミン(Geosmin)

M.F. : $C_{12}H_{22}O$

M.W. : 182.30

b.p. : 270℃

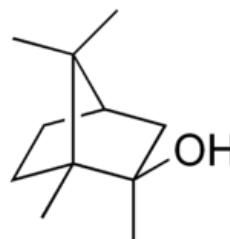


2-メチルイソボルネオール(2-MIB)

M.F. : $C_{11}H_{20}O$

M.W. : 168.28

b.p. : 208 °C



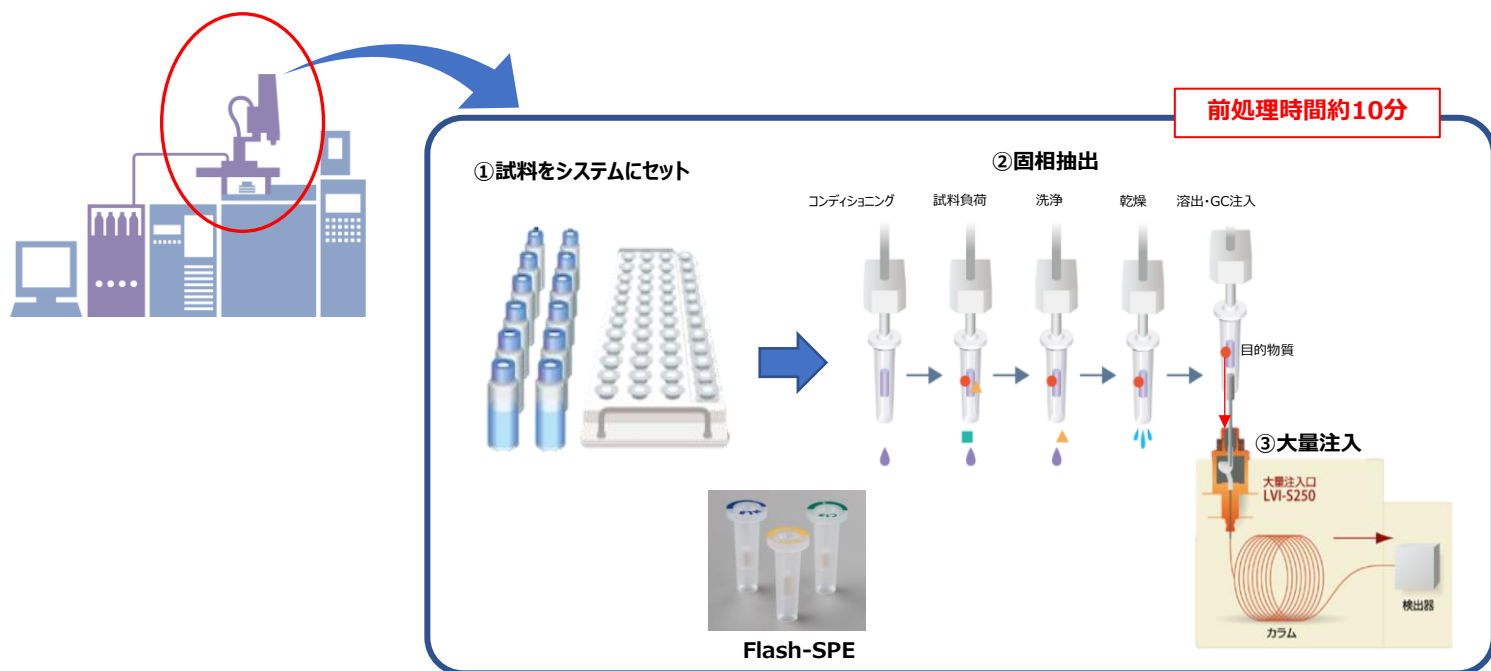
2,4)(1)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

2,4)(1)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール 液体試料採取

分析フロー

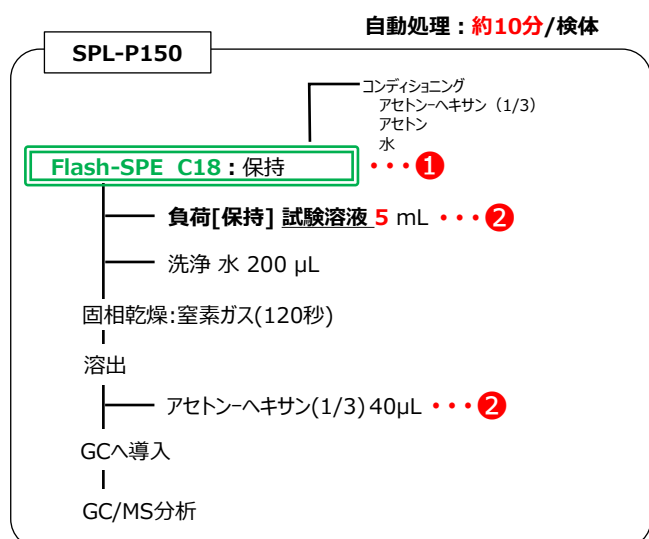
(1)概要

試料をSPL-P150にセットし、固相カートリッジFlash-SPE C18を用いて固相抽出を行い、アセトン-ヘキサンで溶出し、全量を大量注入口装置に導入してGC/MSで測定します。



(2)フロー

試料(河川水) 50mL
|
— 添加 標準溶液 50μL
|
10mLバイアルに分注
|
試験溶液



前処理フロー注釈

- ① 固相に目的物質を保持させ夾雑成分を除去します。
- ② 10mLバイアル用サンプルトレイの設置が可能になったため試料を5 mL負荷することができるようになりました。これにより感度が向上します。
- ③ 溶出溶媒にポリエチレングリコール(PEG300)は**含みません**。

2,4)(1)ジエオスミン・2-メチルイソボルネオール

測定条件

【装置】

オンライン固相抽出装置 SPL-P150 (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)
GC/MS GC-MS JMS-TQ4000(イオン源 EPIS)(日本電子)

【注入口昇温条件】

70℃(0.42 min)–150℃/min–290℃ (19 min)

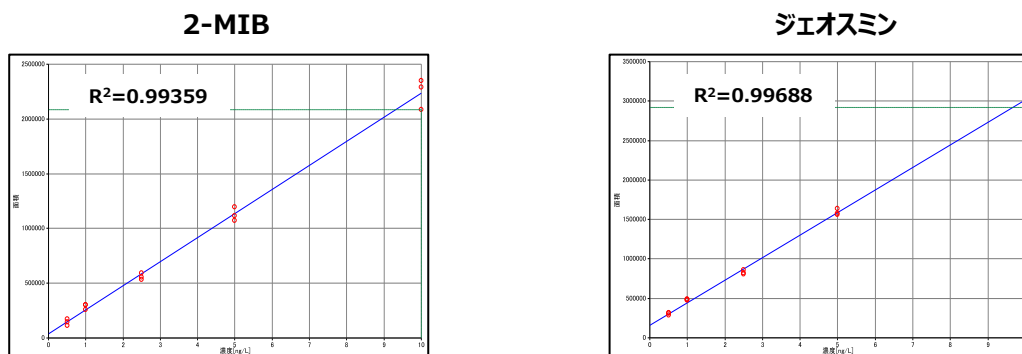
【GC/MS条件】

大量注入ベント条件 : Split(150 mL/min, 0.42 min)–splitless(2.5 min)
カラム : VF-5ms, 0.25 mm i.d. x 30 m, df;0.25 μm
カラム流量 : 1.2 mL/min
昇温プログラム : 60℃(4 min)–10 °C/min–130 °C–5 °C/min–160 °C–25 °C/min–310 °C (3 min)
[total 24 min]
インターフェース温度 : 290 °C
イオン源温度 : 280 °C
測定モード : SIM

2,4)(1)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール

(1)検量線

精製水に標準溶液を添加し固相抽出を行い得られた面積値から検量線を作成しました。0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 ng/Lの5点を3回繰り返し測定しています。いずれも $R^2=0.99$ 以上となる良好な直線性が得られました。



(2)添加回収試験結果

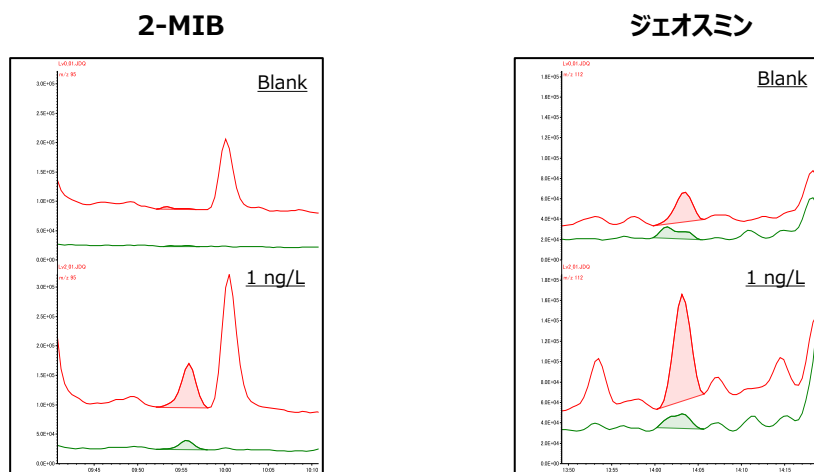
河川水に標準液を添加し、基準値の1/10濃度である 1 ng/Lになるように調製した試料を用いて添加回収試験を行った結果、両成分において良好な回収率と再現性が得られました。

試料: 河川水 (紀ノ川、和歌山市)

化合物名	添加濃度 (ng/L)	回収率 (%)	RSD (%)
2-メチルイソボルネオール	1	99	4.2
ジェオスミン	1	85	3.5

(3)クロマトグラム

精製水と標準溶液(1 ng/L)を添加した試料のクロマトグラムを示します。



2,4)(2)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール FE法

2,4)(2)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール FE法 気体試料採取

分析フロー

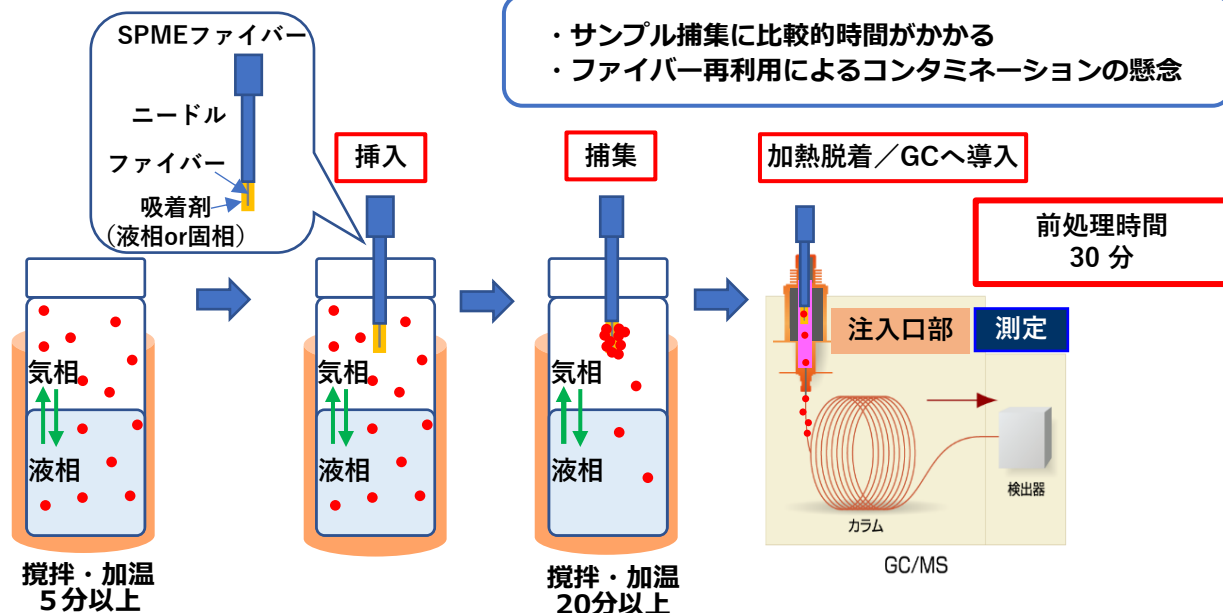
(1)他法との比較

ジェオスミン・2-メチルイソボルネオールの分析法はいくつかありますが、ここでは固相マイクロ抽出 (SPME)を使用した方法と比較してみます。

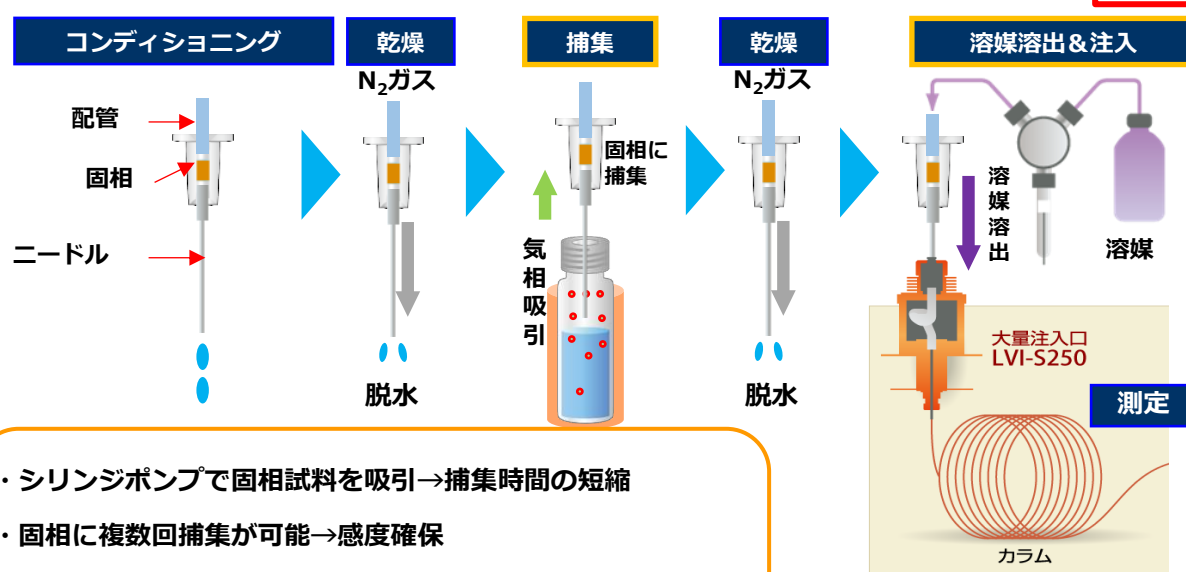
SPME法ではサンプルを攪拌・加温しファイバーに吸着させますがその捕集に時間がかかります。またファイバーを再利用するためコンタミネーションの懸念があります。

それに対しFE法では気相試料をシリンジポンプで吸引するため捕集は短時間で行えます。また複数回吸引することも可能です。さらに固相は検体毎に使い捨てのためコンタミネーションの心配もありません。

【SPME法】



【固相捕集・溶媒溶出法 (FE法)】



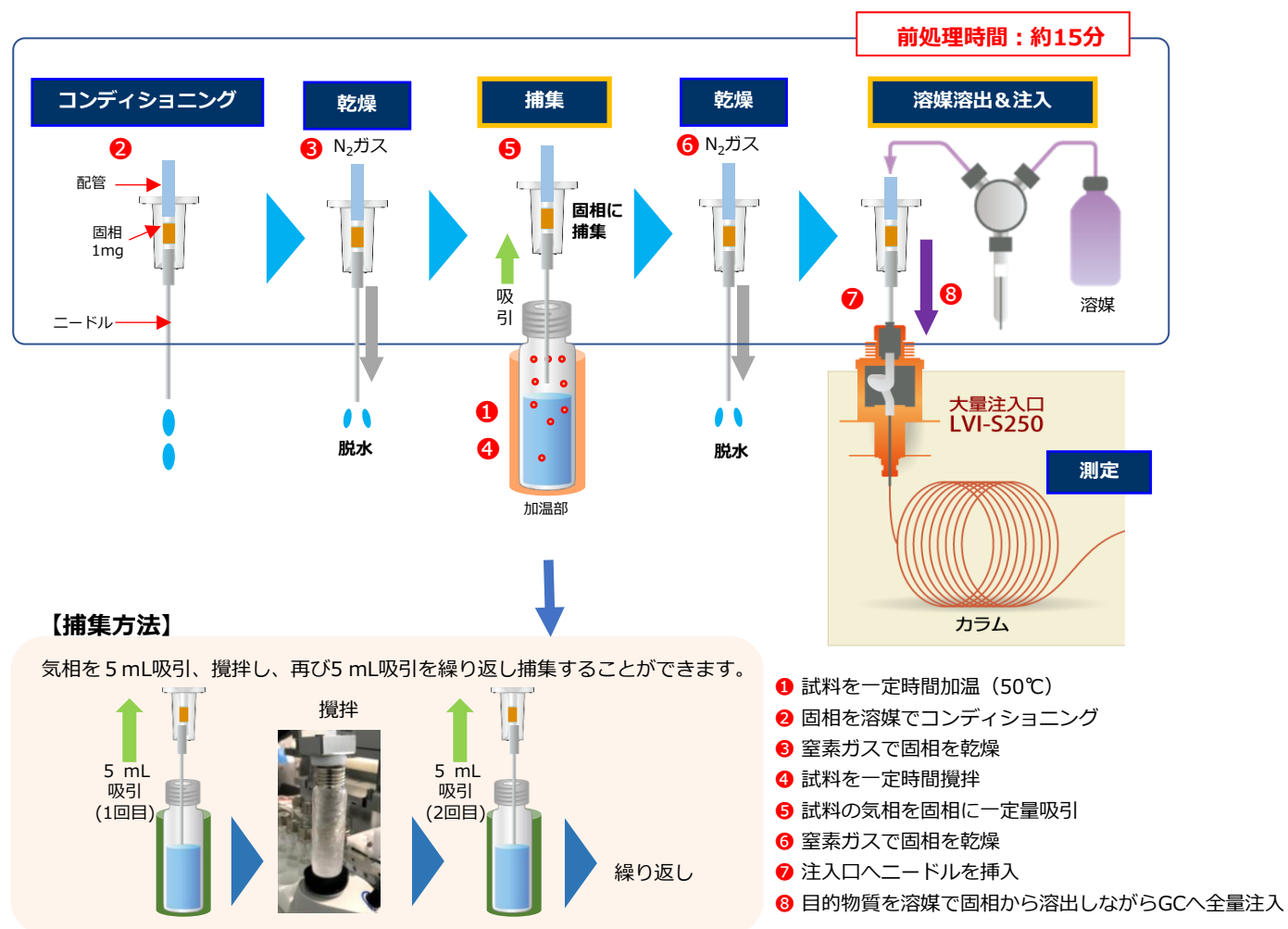
- ・シリンジポンプで固相試料を吸引→捕集時間の短縮
- ・固相に複数回捕集が可能→感度確保
- ・溶出液を全量注入→感度確保
- ・固相カートリッジは使い捨て→コンタミネーションなし

2,4)(2)ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール FE法

(2)固相捕集・溶媒溶出法(FE法)の概要

ジェオスミンと2-MIBはSPL-P100ににおい分析用オプション「FE」を装着し、「固相捕集・溶媒溶出法」にて行います。

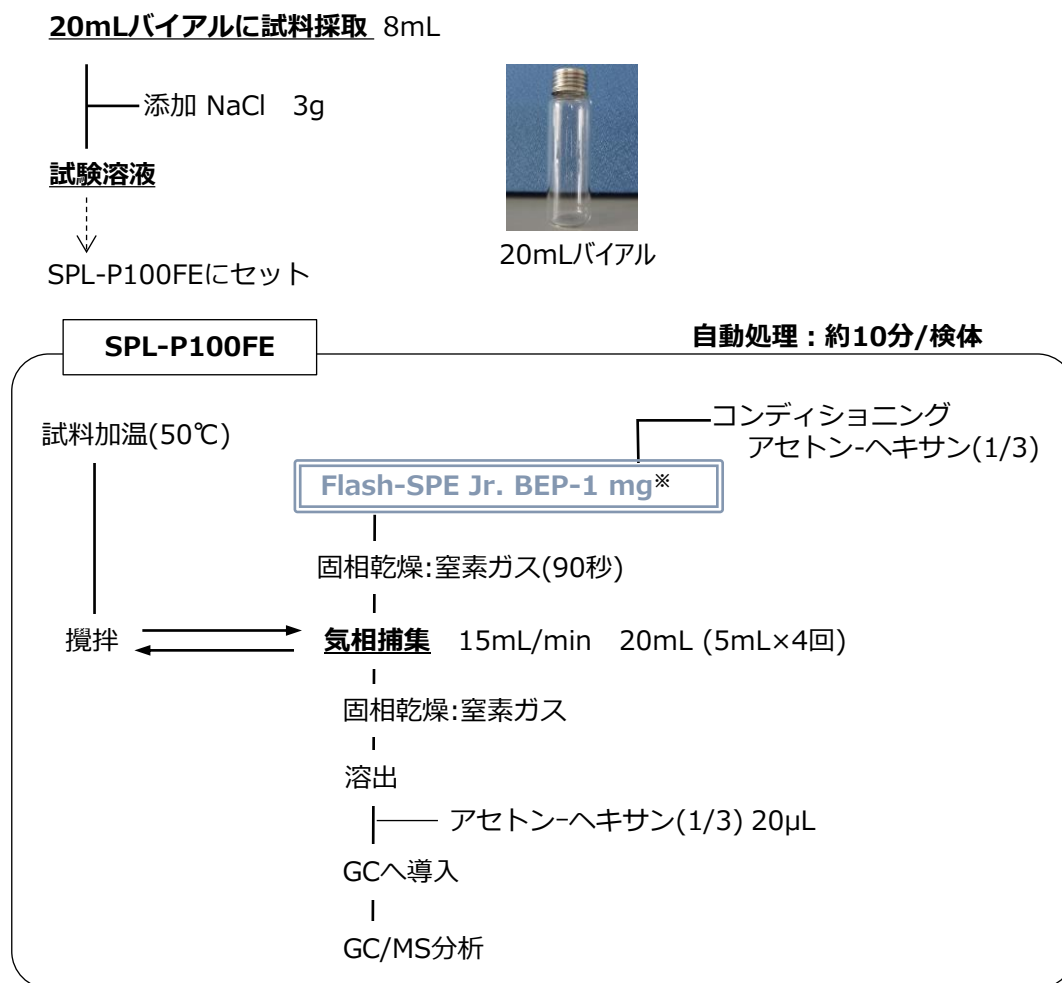
固相捕集・溶媒溶出法では試料を加温し気相をシリンジで一定量吸引することで目的成分を固相に捕集したあと溶媒で溶出し、溶出液を全量GCに注入します。



固相捕集・溶媒溶出法のメリット

1. 固相に素早く一定量の気相を吸着、気相中の水分影響を抑制
2. 溶媒溶出により熱に弱い成分や高沸点成分の分析が可能
3. 溶出液全量注入による感度向上
4. 「1検体1固相カートリッジ」によるコンタミネーション回避

(3)分析フロー

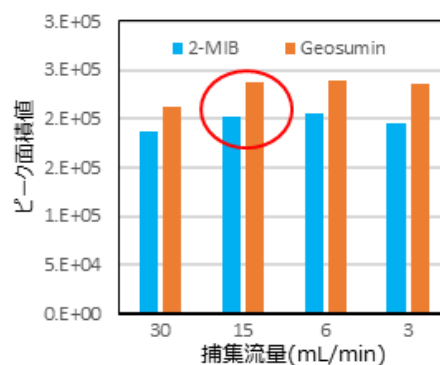


※ スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤

捕集流量とピーク面積値の関係

気相を固相に吸引する捕集流量を30、15、6、3 mL/minと変更しそのときのピーク面積値を比較しました。

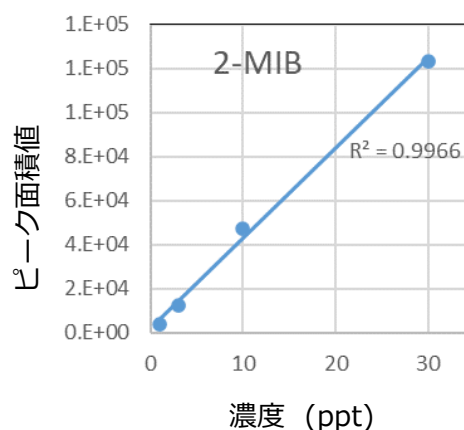
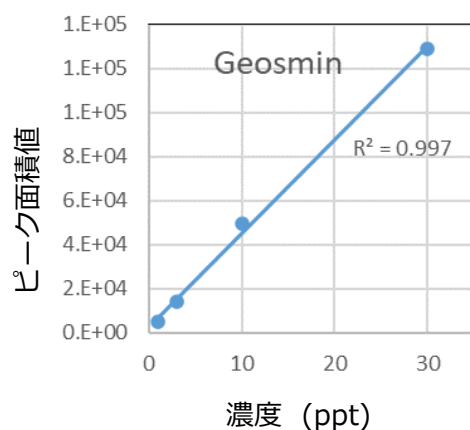
30 mL/minでは他に比べ面積値がやや小さい傾向がみられましたがいずれの流量でも大きな差はなく固相への保持が強いことが示されました。そこで前処理を迅速に行うため捕集速度の速い15 mL/minを選択しました。



結果

(1)検量線

精製水に標準溶液を添加し固相捕集をして得られたピーク面積値と試料中濃度から検量線を作成しました。ジェオスミン、2-MIBともに $R^2=0.996$ 以上の直線性が得られています。



(2)ピーク面積値の再現性

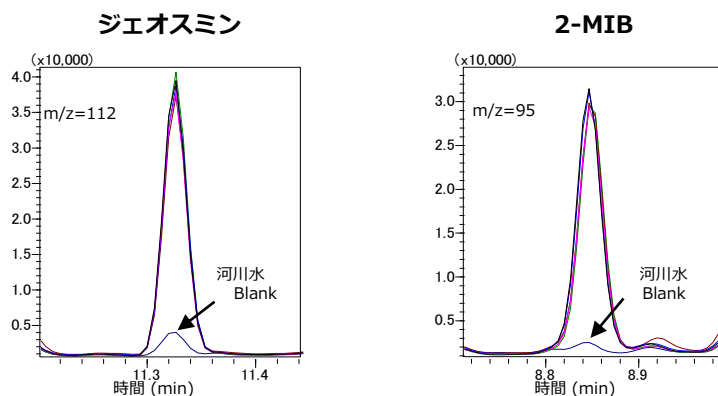
精製水、河川水にジェオスミンと2-MIBとを添加したときのピーク面積値の再現性(n=5)を示します。試料中10 pptの添加では精製水、河川水ともにジェオスミンと2-MIB の再現性は4.0%以下の良好な結果が得られました。また精製水試料中1 pptの添加でもジェオスミン 5.4%、2-MIB 7.5%と良好な再現性が得られており、基準値の1/10濃度を再現性よく分析できることが示されています。

No.	精製水				河川水	
	10ppt添加		1ppt添加		10ppt添加	
	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB
1	60,804	53,040	4,745	3,886	59,470	57,689
2	55,131	51,746	4,367	3,718	56,392	53,566
3	56,763	51,775	4,260	3,259	58,675	56,997
4	58,263	52,973	4,736	3,883	55,197	54,269
5	58,312	54,340	4,292	3,473	60,921	54,815
Ave.	57,855	52,775	4,480	3,644	58,131	55,467
RSD,%	3.6	2.0	5.4	7.5	4.0	3.2

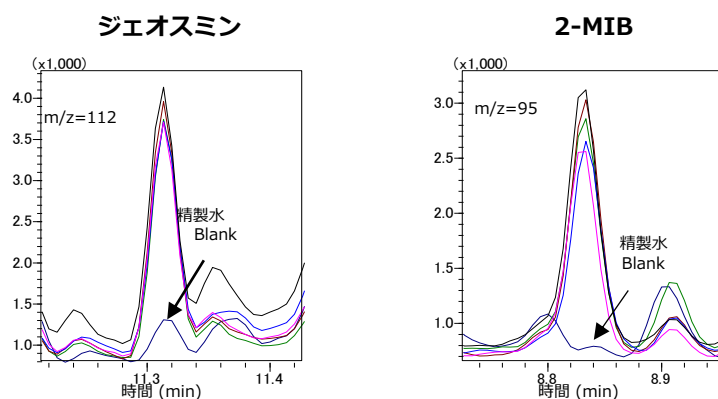
結果

河川水に試料中10 ppt、精製水中に1 pptになるようにジェオスミンと2-MIB を添加した定量イオンクロマトグラム(n=5,重ね書き)です。夾雑成分と分離し、良好なピーク形状が得られています。

河川水中 10 ppt 添加(n=5)



精製水中 1 ppt 添加(n=5)



参考文献：

佐々野ら,「固相捕集－溶媒抽出法を用いたオンラインSPE-GC/MSシステムによるカビ臭原因物質の分析法の開発」, 第29回環境化学討論会要旨集 p.191

3, 製品紹介

- 1) オンラインSPE-GCインターフェース
 - (1) SPL-P100
 - (2) SPL-P100FE
- 2) GC用大量注入口装置LVI-S250
- 3) 固相カートリッジFlash-SPE

3,1)(1)SPL-P100

(1) オンラインSPE-GC/MS SPL-P100とは？

GC/MSの上部に固相抽出装置を搭載した、固相抽出からGC/MS測定までをオンラインで分析できるシステムです。GC用大量注入口装置LVI-S250とともに使用します(p.42)。主に水質分析での使用を想定しており、その特長からモニタリング分析(工程管理)や河川への汚染物流入などの緊急検査でも活用いただけます。

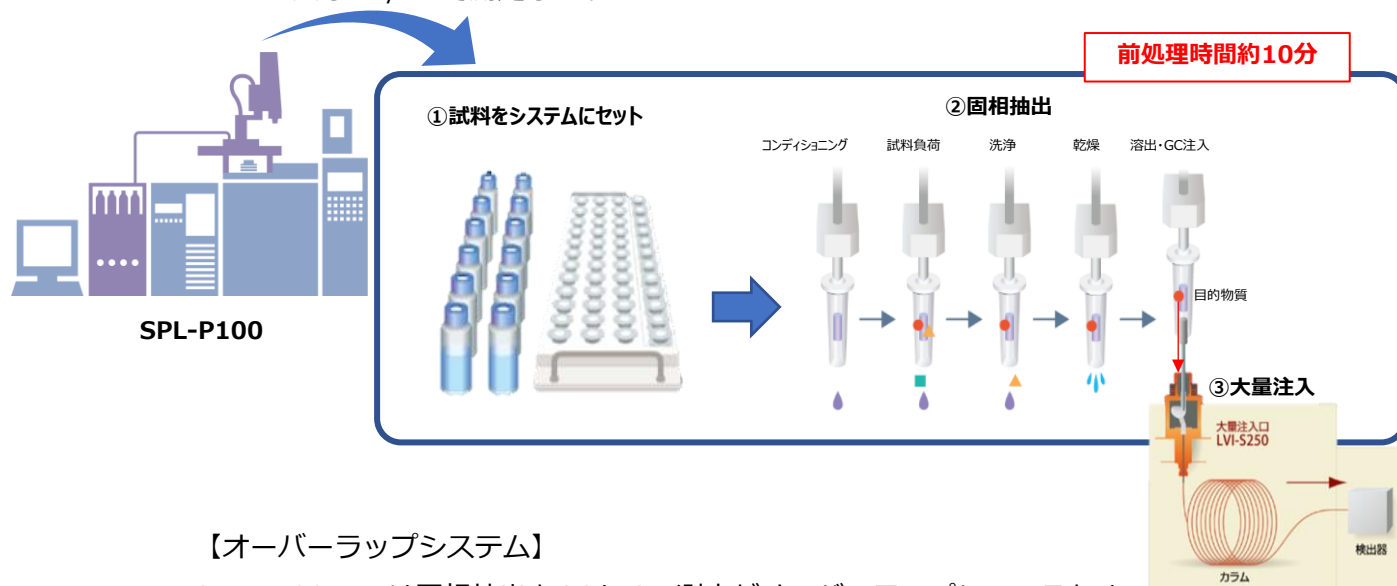


こんな場面に活用いただけます

- ◆ 水質モニタリング分析
- ◆ オンサイトSPEサンプリング法
- ◆ 河川への汚染物質流出などの緊急時対応

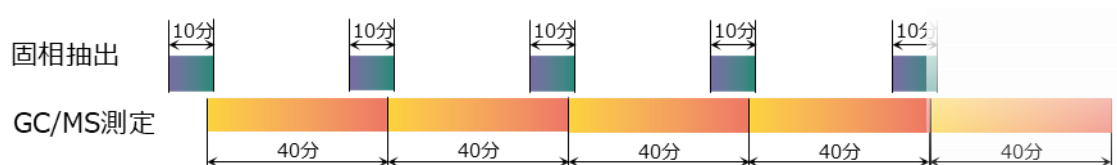
(2) システムの概要

試料をバイアルに入れ、SPL-P100FEにセットします。手作業はこれのみです。次にSPL-P100FE 専用の固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出を行います。固相からの溶出液は全量大量注入口装置LVI-S250に注入しGC/MSで測定します。



【オーバーラップシステム】

SPL-P100FEでは固相抽出とGC/MSの測定がオーバーラップしているため効率的に分析サイクルを回すことができます。

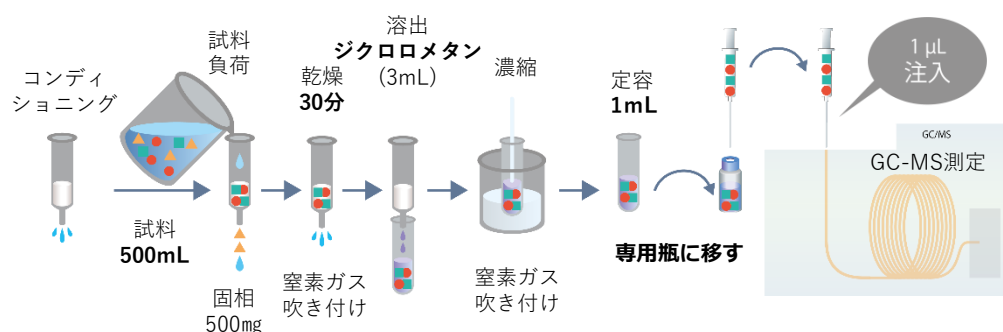


(3) SPL-P100の特長

水中農薬分析を例に従来法とオンラインSPE-GC/MSシステムの比較を示します。

従来法では試料500mLを固相に負荷し1mLに定容後1μLをGC/MSに注入します。一方SPL-P100では試料0.5mLを固相に負荷し、溶出液を全量GC/MSに注入します。どちらも試料0.5mLに相当しますがSPL-P100の場合は時間短縮、溶媒使用量の低減、人の手を介さないなどのメリットがあります。

【従来法による固相抽出】



前処理時間
120 分

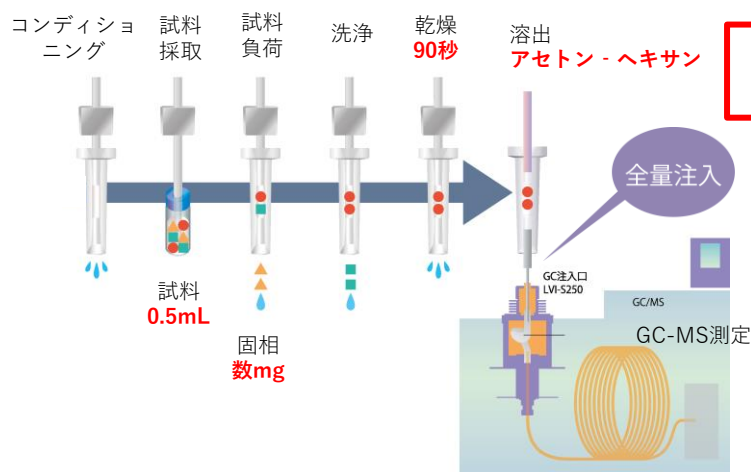
試料(500 mL)を
500倍濃縮(1 mL)
そのうち1 μLを注入
試料量：0.5 mL相当

500mLの1/1000しか
注入しない！

同じ感度

試料(0.5 mL)を全量注入
試料量：0.5 mL相当

【オンラインSPE-GC SPL-P100による固相抽出】



自動前処理時間
10 分

特 長

1. 試料の少量採取が可能
2. 分析時間の大幅短縮 例)120分→10分
3. 溶媒使用量の低減
4. 固相抽出から測定までを自動化
5. 検体数が多くても負担が少ない
6. 誘導体化が可能

3,1)(2)SPL-P100FE

(1) オンラインSPE-GC/MS SPL-P100FEとは？

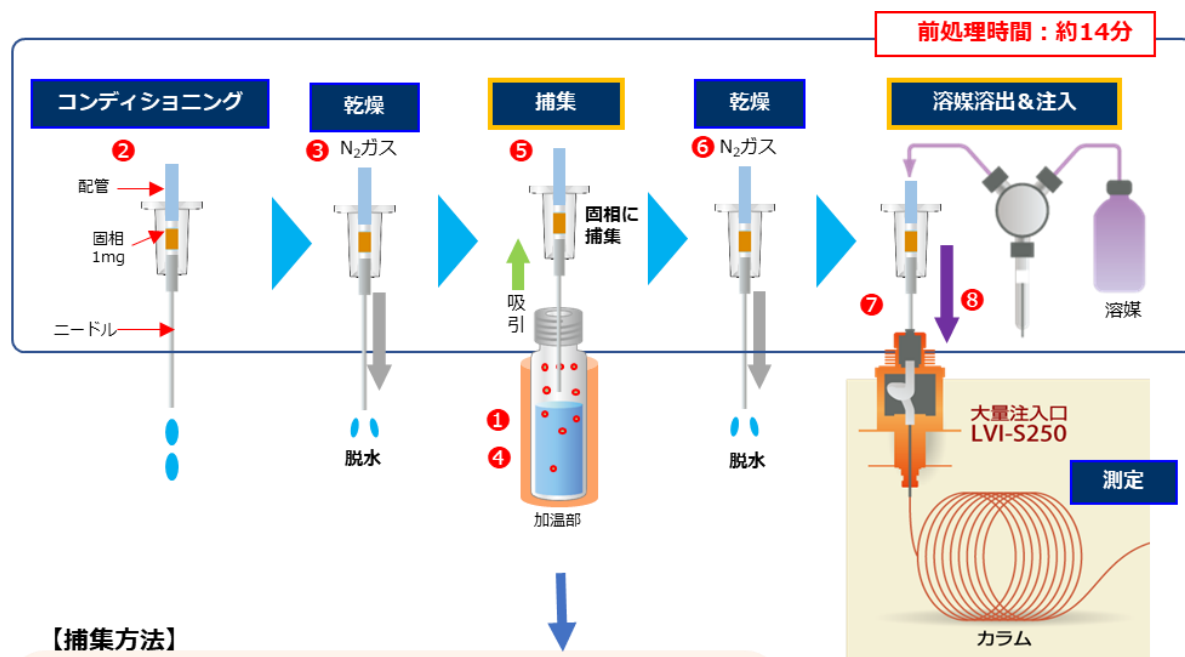
SPL-P100のオプション装置でこれを装着することで気相を分析することができます。バイアル中の気相を固相カートリッジに吸引し目的物質を固相に吸着させ、その後溶媒で溶出し、溶出液を直接GCへ注入するシステムです(固相捕集-溶媒溶出法(FE法) 後述)。例えば水質基準項目に設定されているカビ臭原因物質のジェオスミンと2-メチルイソボルネオールなどの分析を想定しています。

SPL-P100FEもオンライン分析システムのためモニタリング(工程管理)や緊急検査にも活用いただけます。

(2)システムの概要

【固相捕集-溶媒抽出法 (FE法)】

試料に塩を添加したバイアルをシステムにセットし加温・振とうして目的成分を気相と液相に平衡化させた後シリンジで気相を吸引し固相に目的成分を捕集します。その後固相を溶媒で溶出して溶出液を直接GC/MSに導入します。大量注入口装置LVI-S250を使用するため溶出液を全量GC/MSに導入することができます。



【捕集方法】

気相を5 mL吸引、攪拌し、再び5 mL吸引を繰り返し捕集することができます。



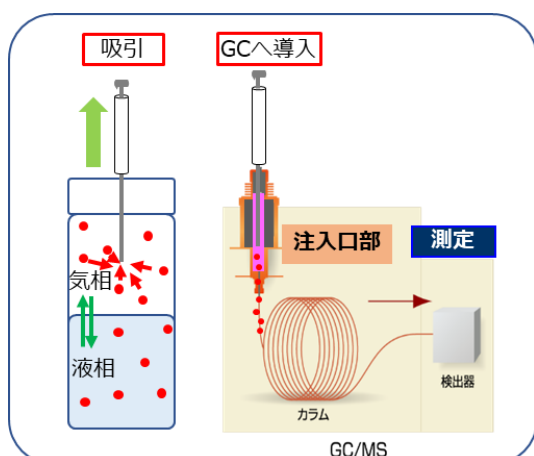
- ① 試料を一定時間加温 (50℃)
- ② 固相を溶媒でコンディショニング
- ③ 窒素ガスで固相を乾燥
- ④ 試料を一定時間攪拌
- ⑤ 試料の気相を固相に一定量吸引
- ⑥ 窒素ガスで固相を乾燥
- ⑦ 注入口へニードルを挿入
- ⑧ 目的物質を溶媒で固相から溶出しながらGCへ全量注入

(3) SPL-P100FEの特長

気相を試料とする従来の分析法とSPL-P100FEの比較を示します。従来法には下記のような課題がありますがSPL-P100FEはそれらを克服しています。

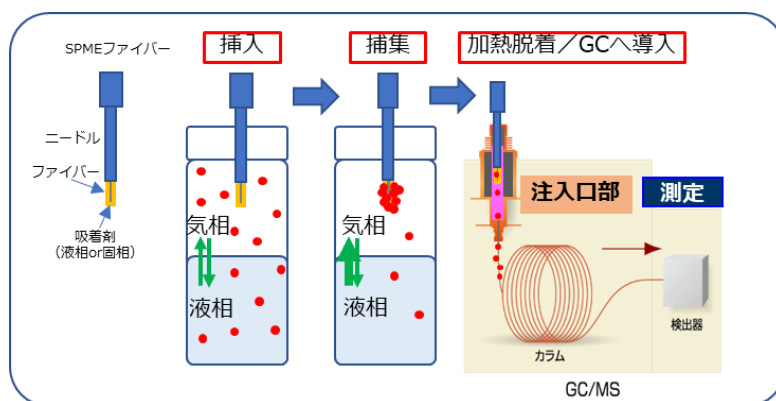
【静的ヘッドスペース法】

試料の吸引量が限られるため
感度確保が不十分



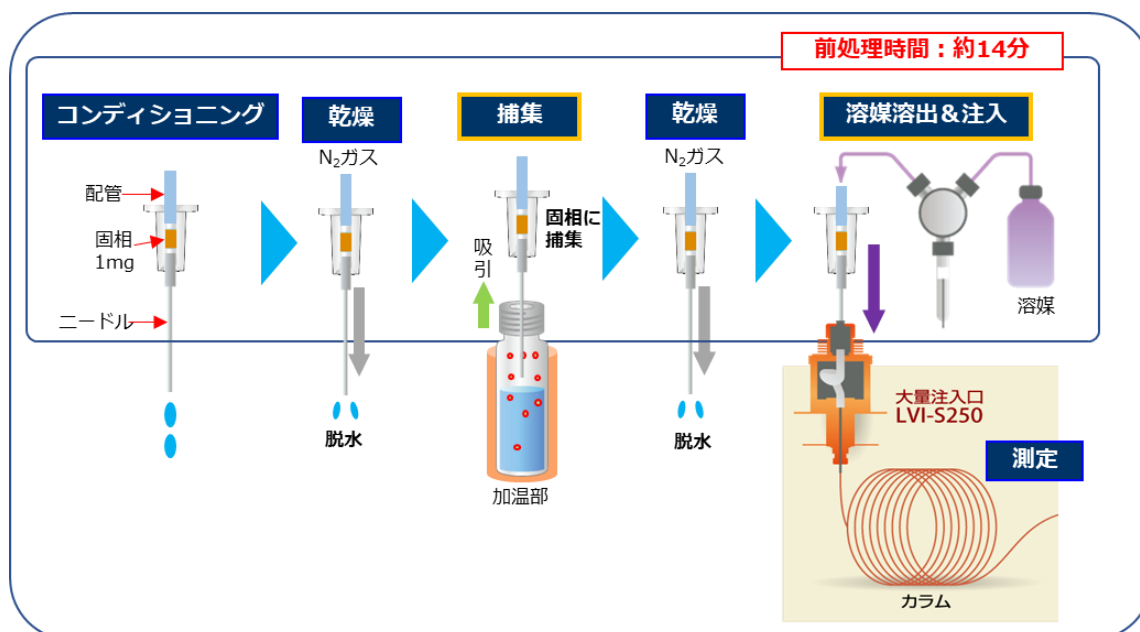
【SPME法】

- ・ サンプル捕集に比較的時間がかかる
- ・ ファイバー再利用によるコンタミネーションの懸念
- ・ 加熱脱着の際、熱に弱い成分が影響を受ける可能性がある



【固相捕集・溶媒抽出法 (FE法)】

- ・ 固相に試料の気相を素早く一定量捕集して溶媒溶出
- ・ 溶出液を全量注入
- ・ 固相は1検体ずつ取り換え
- ・ 誘導体化も可能



特 長

1. 固相に素早く一定量の気相を吸着、気相中の水分影響を抑制
2. 溶媒溶出により熱に弱い成分や高沸点成分の分析が可能
3. 溶出液全量注入による感度向上
4. 1検体1固相カートリッジによるコンタミネーション回避
5. オンサイトサンプリングが可能
6. 誘導体化が可能

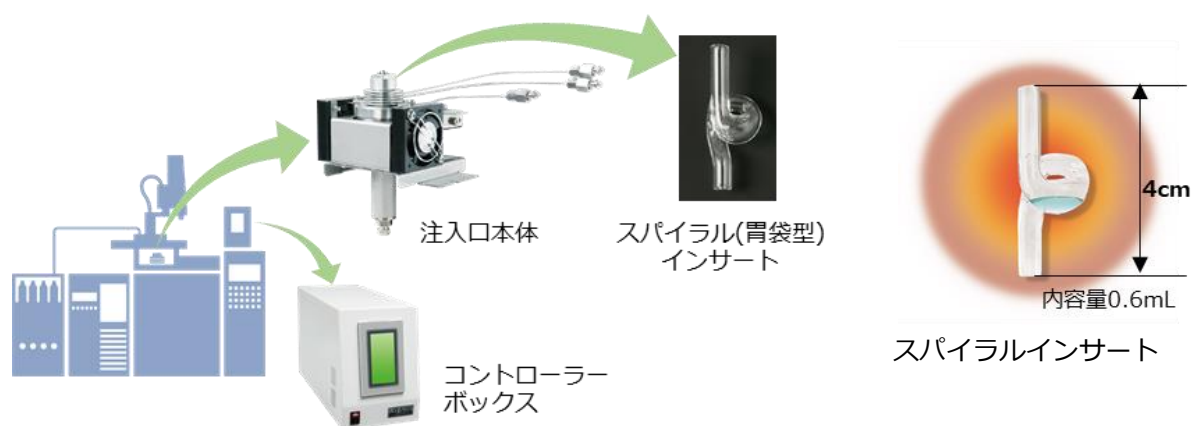
3,2)GC用大量注入口装置 LVI-S250

3,2)GC用大量注入口装置LVI-S250

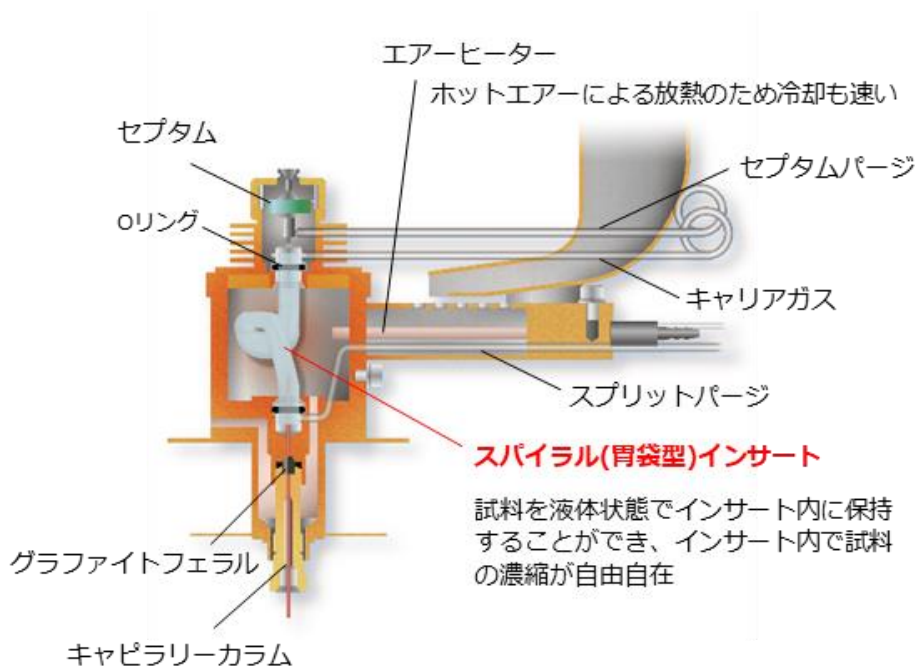
(1) 大量注入口装置 LVI-S250とは？

LVI-S250はスパイラル(胃袋型)インサートを搭載したGC用大量注入口装置です。この独自のインサート形状により最大200 μL まで注入が可能となり感度向上を図ることができます。オンライン SPE-GCシステムでは濃縮操作のない方法ですが固相からの溶出液(数十 μL)を全量このインサートに注入することで感度を確保しています。

試料を液体状態でインサート内に保持するため濃縮が自由にできます。また低い温度でカラムに導入できるため熱に弱い物質にも対応できます。

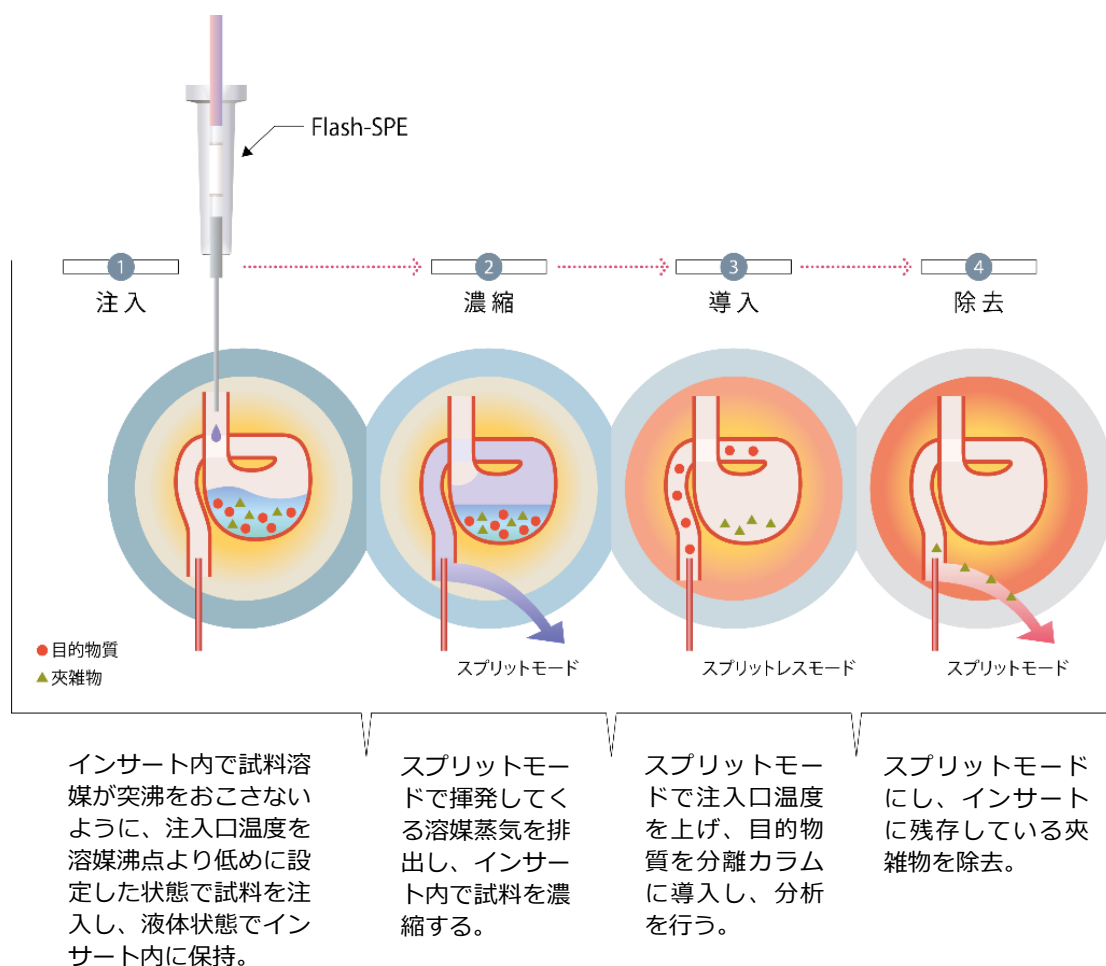


(2) LVI-S250の構造



(3) LVI-S250の原理

試料を液体状態でインサートに注入し、溶媒を揮発させ試料を濃縮、注入口温度を上げて目的物質を分析カラムに導入、夾雑物の焼き出しを行います。



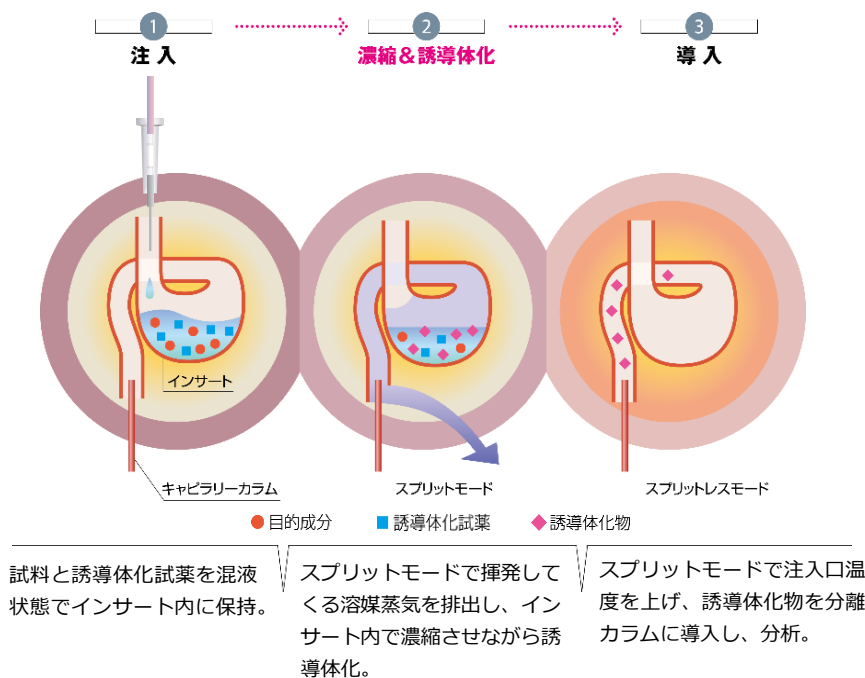
(4) LVI-S250の特長

特 長

1. 大幅な感度向上による低濃度試料の高感度分析
2. 試料の少量化や濃縮操作の省略による前処理の迅速化
3. 試料を液体状態でインサートに保持し、ここで濃縮が可能
4. 低温度でカラムに導入できるため熱に弱い物質にも対応可能
5. インサート内での誘導体化が可能

(5) 誘導体化注入法

胃袋型インサートではインサート内で誘導体化を行うことができます。試料と誘導体化試薬を注入し、インサート内で溶媒蒸気を排出し、濃縮させながら誘導体化を行い誘導体化物を分離カラムに導入します。



【誘導体化の例】

脂肪酸の誘導体化



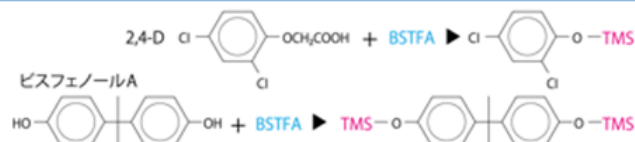
ペンタクロロフェノール(PCP)の誘導体化



エストラジオールの誘導体化



2,4-D、ビスフェノールAの誘導体化

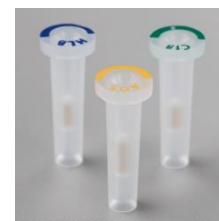


3,3)固相カートリッジ Flash-SPE

3,3)固相カートリッジ Flash-SPE

(1) Flash-SPEとは？

オンラインSPEシステムには専用の固相ミニカートリッジFlash-SPEを使用します。Flash-SPEは充填量が2～5mgと少量のため無駄のないスケールダウンした分析が可能となります。それにより「GC/MSの上で固相抽出」、「固相溶出液の全量直接注入」によるオンライン分析が実現しました。



Flash-SPE

(2) Flash-SPEの構造と特長

Flash-SPEは、サンプル1分析に必要な最低限の充填量に合わせた極小サイズの設計になっています。そのため、コンディショニング、洗浄、溶出に使用する溶媒量も数十～数百 μ Lと通常の固相カートリッジの「mL」単位から「 μ L」単位へと大幅に削減することができます。またこの極小サイズ設計は固相を乾燥させるのに必要な窒素ガスや乾燥時間も節約することができ、その結果分析時間の短縮につながります。

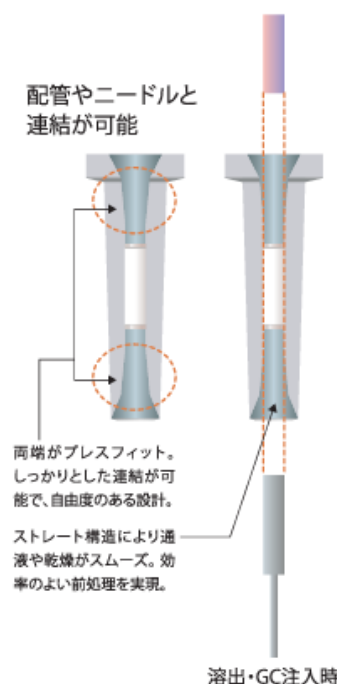
Flash-SPEは上下がプレスフィット可能な形状になっています。上部に配管(PEEKチューブ)を接続し、下部にGC注入用ニードルを接続することで、固相の溶出液をダイレクトにGCに注入することができ、かつ溶出液を全量注入することができます。また、Flash-SPEのストレート構造は、カートリッジ内部のデッドボリュームを最小にし、液残りしにくい構造になっています。



※原寸大

特 長

1. 試料や溶媒がスムーズに流れる直線的構造
2. 通気乾燥が早い(30秒)
3. 自動化に最適化されたシンプルな構造
4. 2～5mgという少量の固相充填量
5. 上下両端から配管やニードルに連結が可能



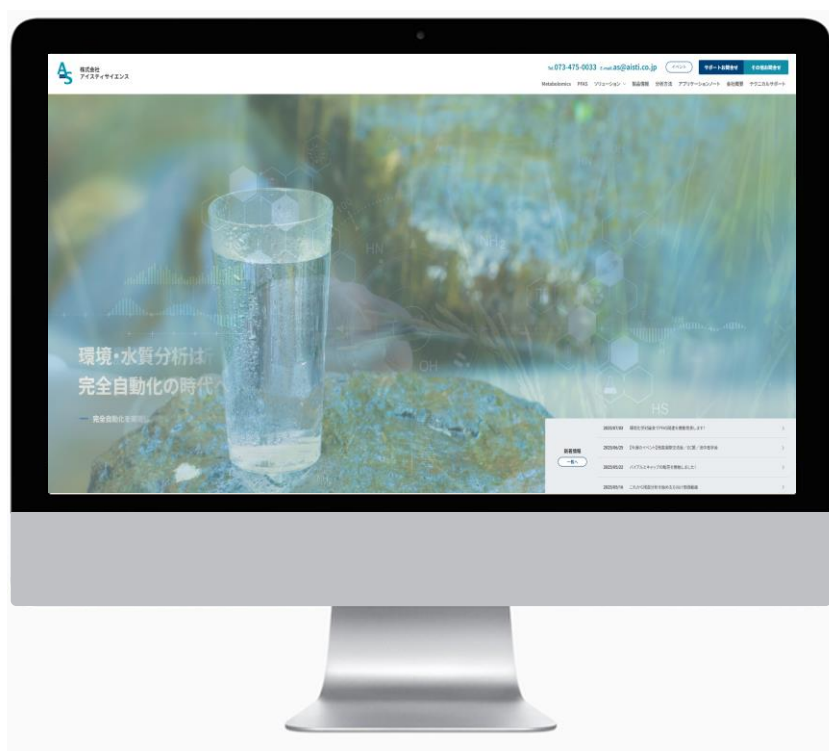
(3) Flash-SPEのラインナップ

製品名	充填剤
Flash-SPE C18	シリカ系疎水性
Flash-SPE BEP	ポリマー系疎水系
Flash-SPE HLB	ポリマー系親水性疎水性



アイスティサイエンスホームページのご案内

- www.aisti.co.jp -



SPLオンラインシリーズ



SPL-P100FE



SPL-M100FE



SPL-W100



SPL-X100

株式会社 アイスティサイエンス

【本社】

〒640-8390 和歌山県和歌山市有本18-3
TEL:073-475-0033 FAX:073-497-5011

【東日本営業所】

〒351-0033 埼玉県朝霞市浜崎1-1-31-601
TEL:048-424-8384 FAX:073-497-5011