

飲料水および地下水中のフェニル尿素系 およびトリアジン系除草剤の測定 - 水サンプル 直接大量注入による API-ESI 選択 イオンモニタリング LC/MS 分析

アプリケーション

環境分析

著者

Neil Cullum
Anglian Water Services Laboratories
Huntingdon, UK

Pete Stone
Agilent Technologies Ltd
Cheadle, UK

はじめに

本アプリケーションでは、水サンプルの大量注入法を用いた一連の分析操作による、フェニル尿素系およびトリアジン系除草剤の分析手法を紹介します。イソプロチュロンなどに代表されるフェニル尿素系除草剤は、農作物の雑草除去に広く使用されています。アトラジンをはじめとするトリアジン系除草剤も、一般に雑草除去剤として広く用いられています。フェニル尿素系除草剤とトリアジン系除草剤は、いずれも飲料水から検出されています。

英国水道（水質）基準が定める飲料水中の各農薬の所定濃度または含有量（PCV）は、 $0.1 \mu\text{g/L}$ となっています。分析にあたっては、PCVの25%、すなわち $0.025 \mu\text{g/L}$ を検出できる手法が求められます。

従来、これらの除草剤は、あらかじめ固相抽出（SPE）で前処理したサンプルを、液体クロマトグラフに紫外検出器（LC/UV）またはダイオードアレー検出器（DAD）を組み合わせたシステムで分析していました。この手法で使用されるサンプル量は、一般に500 mLから1 L程度です。液体クロマトグラフ/質量分析計（LC/MS）を導入すれば、検出システムの感度が向上するため、サンプル量は25-50 mLにまで抑えられます[1]。本アプリケーションノートでは、水サンプルの直接注入による除草剤分析を解説します。この手法では、通常のサンプル前処理手順が不要なので、オフラインSPE手法掛かる手間を省略してコストを削減できます。

実験

すべての分析には、Agilent 1100シリーズLCシステムに四重極型質量分析計を接続したAgilent 1100シリーズ液体クロマトグラフ/質量選択検出器（LC/MSD）（G1956B）を使用しました。LCシステムは、バイナリポンプ2基、真空デガッサ、温度調節ウェルプレートオートサンブラ、10ポートバルブ搭載の温度調節カラムコンパートメントで構成されています。システムについては、表1および図1を参照してください。また、モニタリングおよびトラブルシューティングを行うために、質量分析計の前部に波長可変検出器をインライン接続しました。四重極質量分析計には、ポジティブモードおよびネガティブモードのいずれでも操作できる大気圧エレクトロスプレーイオン化（API-ESI）ソースが搭載されています（表2参照）。



Agilent Technologies

表1. HPLC条件

カラム **ZORBAX Eclipse XDB-C8**
 50 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 40 °C
 流量 0.5 mL/min

プレカラム **ZORBAX SB C18 Rapid Resolution**
 30 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 20 °C

注入量 500 μL

移動相 A = 0.001% ギ酸水
 B = メタノール

ポンプ設定 **ポンプ1 (分析カラム)**

時間 (分)	移動相 A	移動相 B	流量 (mL/min)
開始	90	10	0.5
4.5	90	10	0.5
17.5	30	70	0.5
17.6	90	10	0.5
22.0	90	10	0.5

ポンプ2 (プレカラム)

時間 (分)	移動相 A	移動相 B	流量 (mL/min)
開始	90	10	0.5
5.0	90	10	0.5
5.1	90	10	0.1
18.0	90	10	0.1
18.1	90	10	0.5

カラムスイッチングバルブ

時間 (min)	バルブ 位置	温度 (L) (°C)	温度 (R) (°C)
開始	1	20.0	40.0
3.0	2	20.0	40.0
20.0	1	20.0	40.0

ウェルプレートオートサンブラ

追加の400-μL ループをニードルシートに取付け
 5 × 100-μL 注入：トータル 500 μL
 注入スピード = 200 μL/min
 排出スピード = 500 μL/min
 廃液ポート = 5.0 s (メタノール)

フローパス概略図

ウェルプレートオートサンプラの6ポートバルブからカラムコンパートメントの10ポートバルブまでのフローパスを図1に示します。

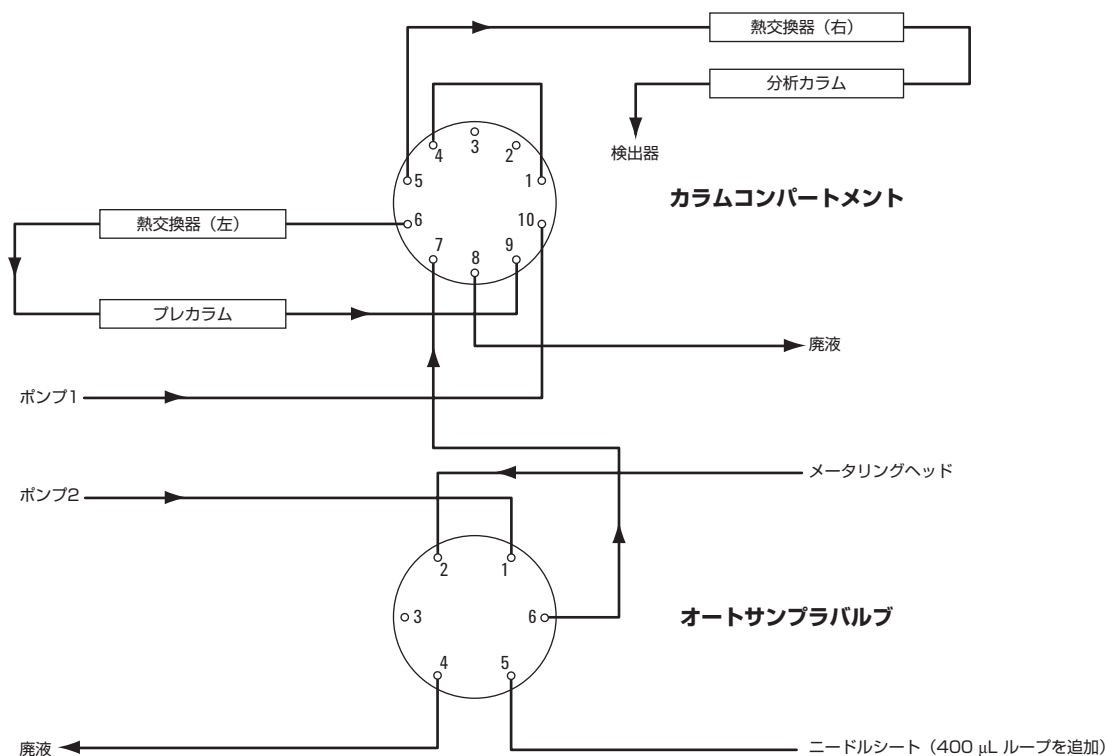


図1. フローパス概略図

サンプル注入段階では、カラムコンパートメントのスイッチングバルブはポジション1にセットされ、ポンプ1（分析グラジエントポンプ）は分析カラムを平衡化しています。ポンプ2からのフローは、オートサンプラからプレカラムへ、そして廃液へと定組成で流れます。いずれの移動相も、この時点では同じ組成で、分離開始時の初期グラジエントポイントに設定されています。

サンプル・プレカラム（またはトラッピングカラム）へのサンプル注入量が一定量に達した時点で、スイッチ

ングバルブはポジション2にセットされ、ポンプ1（分析グラジエントポンプ）からのフローはそれまでとは方向を変え、プレカラムを通して分析カラムへと流れたのち、捕捉した目的成分をグラジエントメソッドにより質量分析計へと運びます。ポンプ2（サンプルローディングポンプ）はストレートに廃液につながり、移動相の消費を抑えるために流量を絞ります。

ポートまたは10ポートの2ポジションバルブは、このように使用することができます。

表2. 質量分析計条件

MS条件

イオン化モード:	ポジティブ/ネガティブAPI-ES
乾燥ガス流量:	13.0 L/min
ネブライザ圧:	40 psig
乾燥ガス温度:	350 °C
V _{cap} 電圧:	3000V (ポジティブ); 2500 (ネガティブ)

選択イオンモニタリング (SIM) テーブルパラメータ (ポジティブイオンモード)

除草剤	時間	グループ	SIM イオン	フラグメンタ電圧	ゲイン
メタミトロン	0.00	グループ 1	203.0	70	2
			204.0 q*	70	
クロリダゾン			222.0	100	
			224.0 q	100	
モニユロン	10.25	グループ 2	199.0	115	2
			201.0 q	115	
シマジン			202.0	70	
			204.0 q	70	
カルベタミド			237.0	95	
			238.0 q	95	
シアナジン			241.0	130	
			243.0 q	130	
インプロチュロン	13.0	グループ 3	207.0	140	2
			208.0 q	140	
クロトルロン			213.0	130	
			215.0 q	130	
アトラジン			216.0	135	
			218.0 q	135	
プロバジン	15.15	グループ 4	230.0	130	2
			232.0 q	130	
テルブチラジン					
トリエタジン					
プロメトリン			242.0	130	
テルブトリン			243.0 q	130	

SIMテーブルパラメータ (ネガティブイオンモード)

ジウロン	0.00	グループ 1	231.0	130	2
			233.0 q	130	
リニユロン	15.15	グループ 2	247.0	115	2
			249.0 q	115	

*q クォリファイアイオン

SIMテーブルパラメータに記載されている選択イオンモニタリング (SIM) のイオンおよびフラグメンタ電圧は、フローインジェクション分析 (FIA) を使って最適化しました。各除草剤の10 mg/L標準溶液を注入し、スキャンモード (150-400 amu) 下で、フラグメンタ電圧を70Vから150Vまで5V間隔で上昇させました。

結果

図2、3、および4は、アトラジン、イソプロチエロン、ジウロンをそれぞれ濃度で0.1 µg/Lになるよう添加した水道水の抽出イオンクロマトグラムを示しています。図5は、プロメトリンおよびテルブトリンをそれぞれ濃度で0.01 µg/Lになるよう添加した水道水（オンカラムで5 µg注入）の抽出イオンクロマトグラムを示しています。

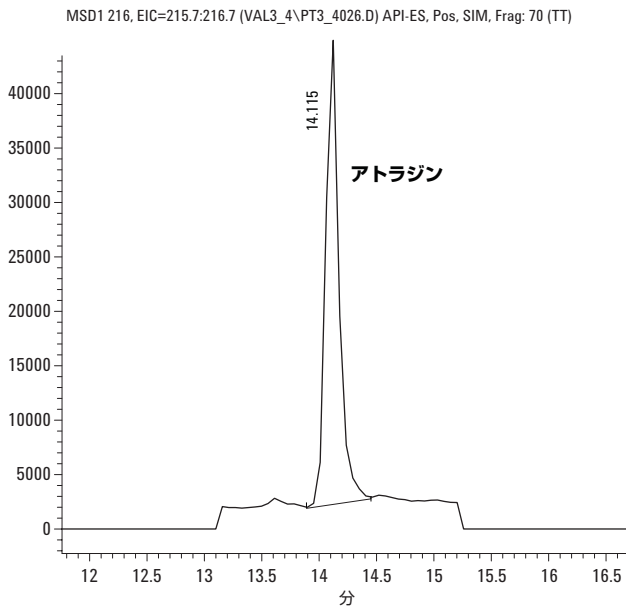


図2. アトラジンを濃度0.1 µg/Lになるよう添加した水道水

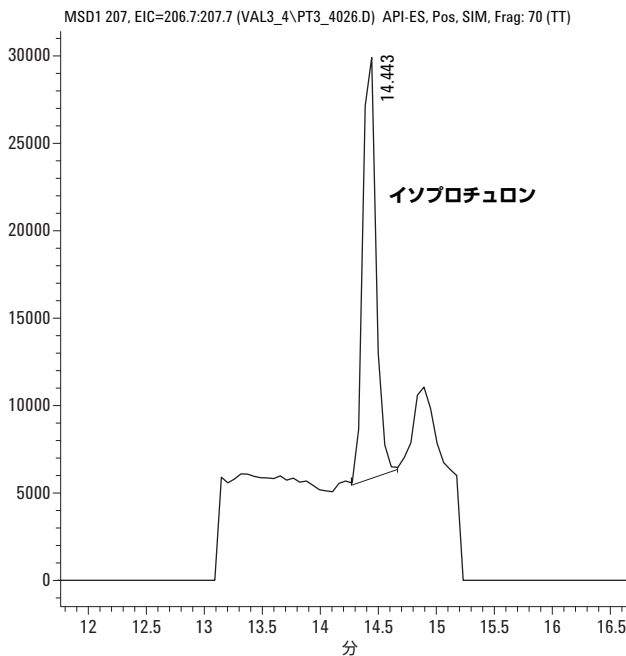


図3. イソプロチエロンを濃度0.1 µg/Lになるよう添加した水道水

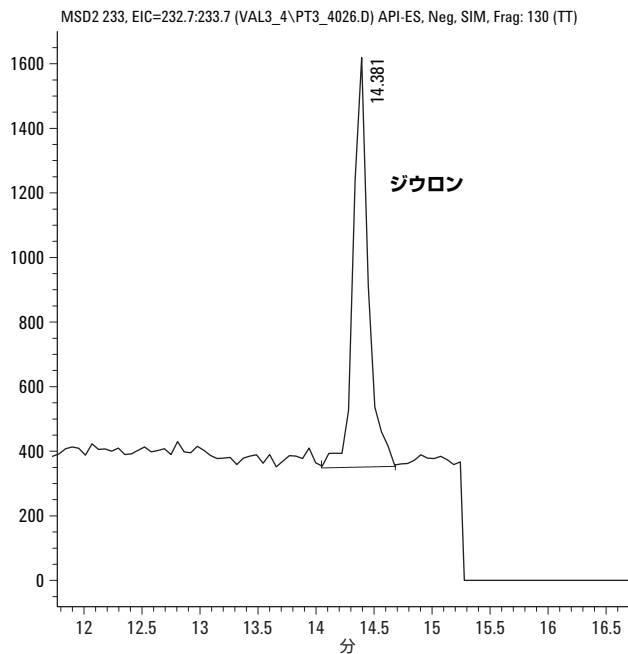


図4. ジウロンを濃度0.1 µg/Lになるよう添加した水道水

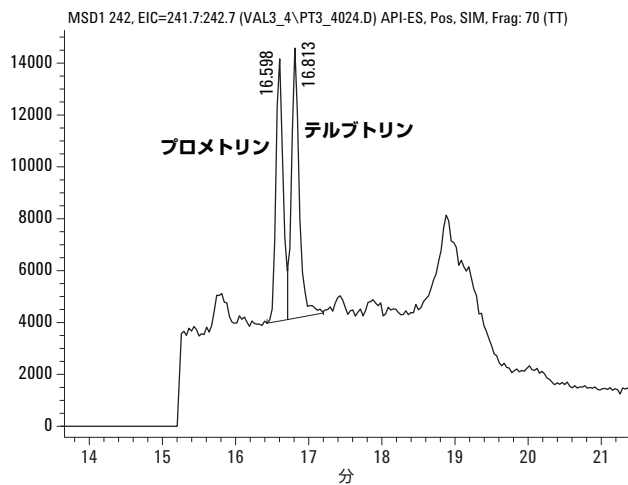


図5. プロメトリンおよびテルブトリンを濃度0.01 µg/Lになるよう添加した水道水

11本のサンプルバッチについて、メソッドの妥当性を検証しました。0.01、0.10、0.40 µg/Lの3段階の濃度で標準試料を調整しました。ボーリング孔原水には濃度で0.01および0.10 µg/L相当を標準添加しました。飲用地下水（地表水源）にも濃度で0.01および0.10 µg/L相当を標準添加しました。すべてのサンプルについてそれぞれのバッチをランダムな順番で繰り返し分析しました。

各除草剤の検出限界（LOD）は、0.01 µg/Lで標準添加した試料についてバッチ内標準偏差から算出しました。ボーリング孔原水および飲用水道水サンプルでの回収率はどちらも、0.10 µg/L添加の値から0.01 µg/L添加の値を引いて求めました。したがって、回収率値は0.09 µg/Lが基準になっています。メソッド評価データについては、表3を参照してください。

表3. メソッド評価データ

除草剤	ボーリング孔原水		飲用上水道処理水		LOD (µg/L)
	%回収率	%RSD	%回収率	%RSD	
メタミトロン	101.0	4.9	101.5	3.8	0.0039
クロリダゾン	99.4	6.7	98.4	4.1	0.0055
モニユロン	102.1	4.7	98.4	4.9	0.0038
カルベタミド	100.6	6.4	96.4	6.2	0.0054
シマジン	101.7	5.1	98.2	4.0	0.0049
シアナジン	99.5	4.2	99.3	5.3	0.0073
クロトルロン	99.2	5.3	99.3	5.3	0.0044
アトラジン	99.1	3.4	97.0	3.3	0.0020
ジウロン	100.8	4.6	97.7	3.8	0.0042
イソプロチュロン	100.8	4.3	98.5	4.9	0.0037
リニユロン	102.5	5.1	99.9	3.1	0.0075
プロバジン	101.4	5.0	100.5	4.3	0.0035
テルブチラジン	100.5	6.3	99.5	3.8	0.0038
トリエタジン	102.5	5.4	100.5	4.3	0.0043
プロメトリン	102.0	4.8	101.1	4.5	0.0045
テルブトリン	102.3	6.0	100.8	4.0	0.0054

6.0.1、0.3、および0.5 µg/Lの3段階の較正標準から検量線を作成しました。検量線はすべて、原点を通る二次曲線近似で作成しました。分析したすべての除草剤で、相関係数はおおむね0.999以上でした。代表的な検量線の例を図6に示します。

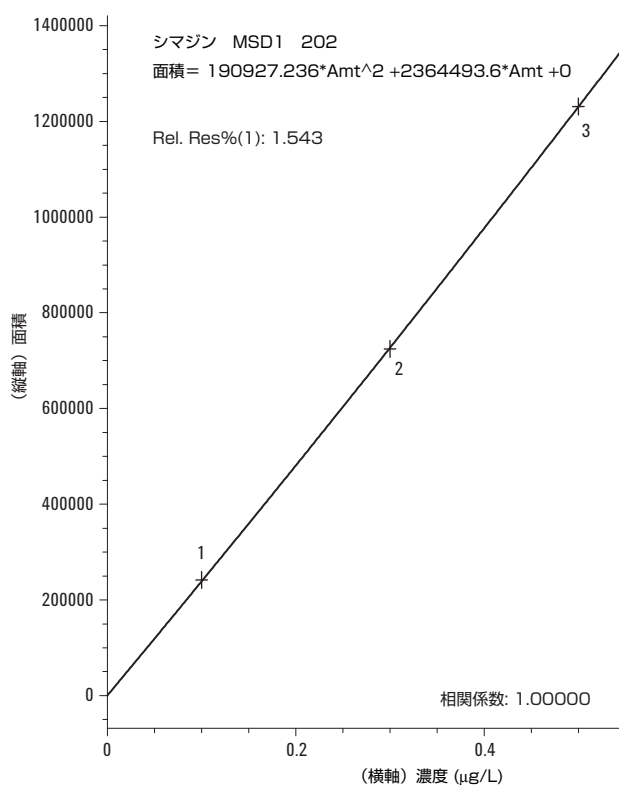


図6. 検量線の例

まとめ

ここに紹介したメソッドは、16種類の除草剤の定量分析に有効であることが実験データにより検証されました。この一連の分析操作では、オフラインの前濃縮操作なしで、水サンプル500 µLを直接注入します。このメソッドで、測定対象成分はオンラインでプレカラムに捕捉され、水マトリックスは分析カラムに送られずダイレクトに廃棄されます。飲料水水質検査官事務所 (DWI) の定める標準偏差、偏り、回収率、および全体誤差などの分析評価要件はすべて満たされています。

参考文献

1. Validated method for the determination of Phenyl Urea and Triazine herbicides in potable and groundwater by LC/MS using selective ion monitoring. Agilent Technologies publication 5988-8595EN
www.agilent.com/chem

詳細情報

当社の製品およびサービスの詳細情報については、当社 Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111
横河アナリティカルシステムズ株式会社
〒192-0033 東京都八王子市高倉町 9 - 1

Agilentは、本文書に含まれる誤り、および本文書の内容または使用に関連して、付随的または間接的に引き起こされる損害について、一切の責任を負いません。

本文書に記載の情報、説明、および仕様は、予告なく変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2004

Printed in the USA
March 29, 2004
5989-0813JAJP