



## Agilent6460トリプル四重極型LC/MSを用いた 水道水中パラコート、イミノクタジンおよびジクワ ットの一斉分析法 2



### <要旨>

固相カラムでの濃縮操作を行わない水試料直接導入による高感度かつ簡便な水道水中農薬パラコート、イミノクタジンおよびジクワットの LC/MS 一斉分析法を開発しました。本手法は、回収率の低下を招く前処理操作等を行わないため、再現性の高い定量結果が得られます。

**Key Words:** パラコート、イミノクタジン、ジクワット、直接導入、HILIC、LC/MS/MS

\*\*\*\*\*

### 1. はじめに

平成 27 年 4 月に改定された「水質管理目標設定項目の検査方法」に「別添方法 21」として、固相抽出-LC/MS/MS 法を用いたパラコート、イミノクタジンおよびジクワットの一斉分析法が通達されました。これらの農薬はガラス容器に吸着する性質を有することが知られており、実験操作に使用する器具および容器はポリプロピレン製のものを使用することが推奨されています。加えて、イミノクタジンは水溶液中では疎水性相互作用によりポリプロピレン容器への吸着の恐れがあり、取扱いが非常に困難な化合物です。そのため、試験の妥当性を確保するには、固相抽出操作等の前処理過程での熟練度を要することが否めません。

ここでは、Agilent6460 トリプル四重極型 LC/MS を用いて、固相カラムでの濃縮操作をすることなく、直接導入による簡便かつ高感度な水道水中パラコート、イミノクタジンおよびジクワットの LC/MS 分析法を検討しました。

### 2. 実験条件

パラコート、イミノクタジンおよびジクワットの各標品を所定量秤量後、50%アセトニトリルで溶解し、

標準溶液および検量線用試料を作成しました。検査用試料は水 1L に対してチオ硫酸ナトリウムを 40mg 添加した後、アセトニトリルで 2 倍に希釈しました。検量線用試料および希釈した検水それぞれ 10 $\mu$ L を LC/MS/MS 測定に供しました (Table I 参照)。また、試料の吸着を防ぐため、全ての操作において、標準溶液に触れる器具および容器はポリプロピレン製のものを使用しました。

Table I LC/MS/MS分析条件

Liquid Chromatography	
Instrument:	Agilent 1260 Infinity HPLC system
Column:	Poroshell 120 HILIC (Agilent Technologies, 2.1 mm i.d. x 100 mm, 2.7 $\mu$ m)
Mobile Phase:	150mM Ammonium formate (pH3.6)/Acetonitrile =60:40, isocratic
Flow Rate:	0.25mL/min
Column Temp.:	40 °C
Injection Vol.:	10 $\mu$ L
Mass Spectrometry	
Instrument:	Agilent 6460 Triple Quad LCMS System
Ionization:	Agilent Jet Stream Electrospray
Polarity:	Positive
Drying Gas:	N <sub>2</sub> (300 °C at 10 L/min)
Nebulizer Gas:	N <sub>2</sub> (50 psi)
Sheath Gas:	N <sub>2</sub> (400 °C at 11 L/min)
Fragmentor Volt.:	100V
Nozzle Volt.:	0V
Capillary Volt.:	2500V
MRM transition:	Paraquat (m/z 186.0→171.0, CE=15eV) Iminoctadine (m/z 178.7→69.2, CE=17eV) Diquat (m/z 184.0→183.0, CE=15eV)

### 3. 結果および考察

Fig.1 にパラコート、イミノクタジンおよびジクワットの標準混合溶液 (各 50ng/L, 管理目標値の 1/100) の MRM クロマトグラムを示しました。



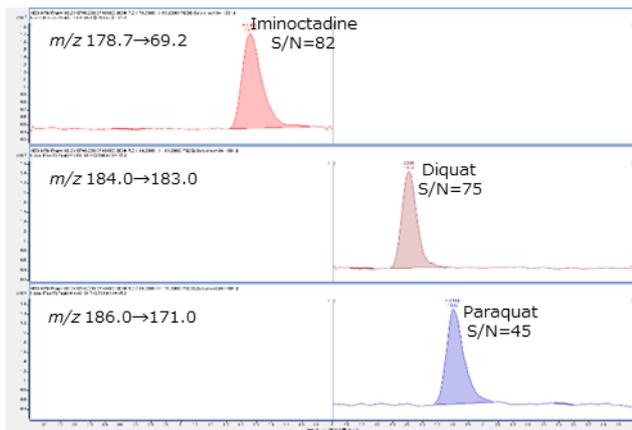


Fig.1 パラコート、イミノクタジンおよびジクワットのMRMクロマトグラム (各50ng/L)

いずれの化合物も固相カラムで濃縮操作を行うことなく、管理目標値の 1/100 の濃度において SN 比 40 以上で検出可能でした。また、濃度範囲 10-500ng/L において、いずれの化合物も決定係数 ( $r^2$ ) は 0.999 以上と良好な直線性を示しました。管理目標値 1/100 および 1/10 に相当する 50 および 500ng/L の検量線用試料を繰り返し 5 回測定した結果、いずれの化合物、濃度ポイントでも相対標準偏差 (RSD) は 3% 以下と良好な再現性が得られました (Fig.2 参照)。

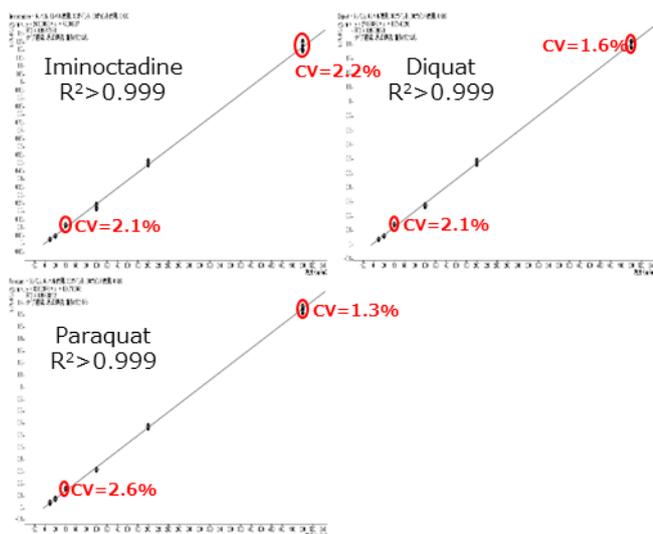


Fig.2 パラコート、イミノクタジンおよびジクワットの検量線 (10-500ng/L)

超純水およびチオ硫酸ナトリウム処理済み水道水をアセトニトリルで 2 倍希釈した後、各農薬標品を最終濃度 50 および 500ng/L になるように添加した検水 10 $\mu$ L を LC-MS/MS で測定した際得られた MRM クロマトグラムを Fig.3 に示しました。

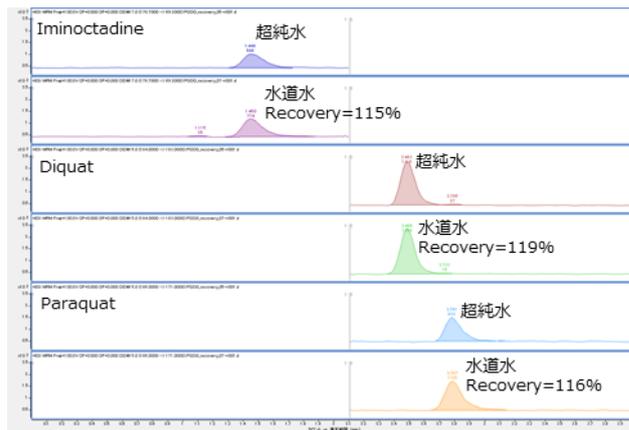


Fig.3 標品添加 (50ng/L相当) 水道水のMRMクロマトグラム

添加回収試験の結果、いずれの化合物も回収率は基準内の 70~120% に収まりました。また、繰り返し 5 回測定を行い、併行精度を求めたところ、いずれの化合物も CV 値は 6% 以下となりました。固相カラムでの濃縮操作を省略することで、いずれの化合物も別添方法 21 と比べ、添加回収率が大幅に改善されることが確認されました (Table II 参照)。

Table II 固相カラム濃縮時と直接導入時での添加回収率の比較

Compound	50ng/L		500ng/L	
	SPE	Direct	SPE	Direct
Iminoctadine	73 $\pm$ 6%	115 $\pm$ 4%	63 $\pm$ 6%	102 $\pm$ 3%
Diquat	71 $\pm$ 4%	119 $\pm$ 5%	72 $\pm$ 5%	104 $\pm$ 2%
Paraquat	105 $\pm$ 3%	116 $\pm$ 3%	91 $\pm$ 6%	102 $\pm$ 1%

#### 4. まとめ

水道水直接導入によるパラコート、イミノクタジンおよびジクワットの LC/MS 分析法を検討しました。高感度な LC-MS/MS を使用することで、固相カラムで濃縮することなく、希釈操作だけの簡便な処理で水道水中から直接、高い再現性でこれらの化合物を検出・定量することが可能となりました。

#### 【LC-MS-201510KY-003】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

<http://www.agilent.com/chem/jp>