

Bond Elut NEXUS WCX での前処理と InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z カラムに よる水道水中のイミノクタジン、ジクワット ト及びパラコートの一斉分析

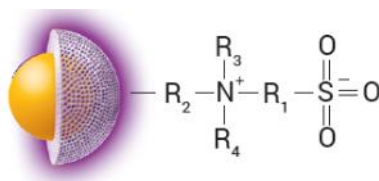


図 1 InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z の充填剤の構造

Author

山下 和之

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

「水質管理目標設定項目の検査方法」の「別添方法 21」に基づき、弱カチオン系ポリマ固相抽出 Bond Elut NEXUS WCX で前処理を行ない、InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z カラムとトリプル四重極 LC/MS/MS を組み合わせて分析する方法を設定しました。いずれの農薬も 1-250 µg/L の濃度範囲で検量線が直線になること、およびピーク面積値の再現性も良好であることを確認し、水に添加回収試験を行なった際の回収率、再現性も良好であることを確認しました。

Key words: 環境、パラコート、イミノクタジン、ジクワット、
Bond Elut NEXUS WCX、InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z、
LC/MS/MS

はじめに

「水質管理項目標設定項目の検査方法」の「別添方法21」にイミノクタジン、ジクワット及びパラコートの一斉分析方法が定められています。固相カラムとして「カルボキシル基を導入したジビニルベンゼン-n-ビニルピロリドン共重合体又はこれと同等以上の性能を有するもの」、分離カラムとして「内径 2.1~4.6 mm、長さ 10~25 cm のステンレス管にシリカゲルを充填したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するもの」とあります。

Bond Elut NEXUS WCX はカルボキシル基を導入した共重合体のポリマを充填したカラムで、これらの農薬を良好に保持します。また粒子径が 70 µm とやや大きく、詰まりにくいので多量の試料水を高いスループットで負荷することができます。InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z は図 1 に示すようにコアシェル型で両性イオン型官能基を持つ HILIC カラムで、従来型のシリカゲルの HILIC カラムよりも耐久性、再現性が高いことが確認されています。

本アプリケーションノートでは上記「別添方法 21」に基づき、Bond Elut NEXUS WCX での前処理と InfinityLab Poroshell HILIC-Z カラムでの LC/MS/MS による分析を組み合わせ、イミノクタジン、ジクワットおよびパラコートの一斉分析法を設定し、LC/MS/MS 分析の再現性や精度の確認を行なった上で、前処理の回収率、再現性の確認試験を行なったので報告します。

実験方法

(1) 材料

試薬は以下のものを使用しました。

アセトニトリル

: 関東化学製 HLC-SOL LC/MS 用 (01033-76)

ギ酸アンモニウム: 関東化学製特級 (01294-00)

ギ酸: 関東化学製特級 (16064-00)

イミノクタジン、ジクワット、パラコート混合標準品:

和光純薬製 農薬混合標準液 水質 7 (162-27631)

純水: ミリポア製ミリ Q で製造しました。

固相抽出カラムはアジレント Bond Elut NEXUS WCX 60mg/3mL (P/N12102157)を使用しました。

LC/MS/MS の構成は以下の通りです。

ポンプ: アジレント 1290 Infinity II ハイスピードポンプ G7120A

オートサンプラ: アジレント 1290 Infinity II G7167B マルチサンプラ

カラム恒温槽: アジレント Infinity II マルチカラムサーモスタット G7116B

トリプル四重極 LC/MS/MS: アジレント G6470AA トリプル四重極 LC/MS システム

カラム: アジレント InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z 内径 2.1mm 長さ 100mm 粒子径 2.7µm (P/N685775-924)

(2) 試料前処理

ミリ Q 水に農薬混合標準品を添加したものを試験水とし、以下の手順で前処理を行ないました。

今回の農薬はガラスに吸着する性質があるため、全てポリプロピレン製の器具、容器を使用しました。

固相抽出カラムをメタノール 3 mL、純水 3 mL の順で

コンディショニング

↓

試験水 50 mL を負荷

↓

純水 3 mL、メタノール 1 mL の順に洗浄

↓

アセトニトリル/ギ酸(90/10)混液 2.5 mL で回収

↓

窒素吹き付けで 0.2 mL 以下に濃縮

↓

アセトニトリル/ギ酸(90/10)混液で 1 mL にメスアップ

↓

分析用試料

(2) 標準液作成

検量線作成用の標準液は混合標準品をアセトニトリル/ギ酸 (90/10) 混液で希釈して作成しました。

標準液の作成も全てポリプロピレン製の器具、容器を使用しました。

(3) 分析条件

HPLC 条件を表 1 に、MS/MS 条件を表 2 に、農薬類の MRM 条件を表 3 に示します。

表 1 HPLC 条件

カラム	InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z 内径 2.1 mm 長さ 100 mm 粒子径 2.7 μm
移動相	150mM ギ酸アンモニウム(pH3.6)/ アセトニトリル=30/70 Pump Mix
流速	0.25 mL/min
カラム温度	40°C
注入量	2 μL

表 2 MS/MS 条件

イオンソース	Agilent Jet Stream (AJS-ESI)
極性	ポジティブ
乾燥ガス	N ₂ 300 °C 10 mL/min
ネブライザ	N ₂ 40psi
シースガス	N ₂ 400 °C 11 L/min
ノズル電圧	0 V
キャピラリー電圧	3500 V

表 3 農薬類の MRM 条件

		Transition	CE	Frag	Dwell
イミノクタジン	定量	179→157.7	8 eV	110 V	90 msec
	確認	179→69.1	24 eV	110 V	90 msec
パラコート	定量	185→144.1	24eV	130 V	90 msec
	確認	185→170.1	20eV	130 V	90 msec
ジクワット	定量	183→157	24 eV	150 V	90 msec
	確認	183→168	30 eV	150 V	90 msec

結果および考察

(1) LC/MS/MS 分析の再現性と検量線

図 2 に農薬類の MS クロマトグラムを示します。

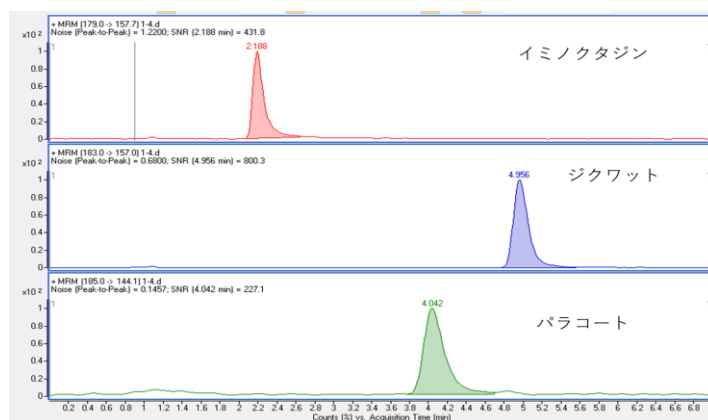


図 2 各農薬の MRM クロマトグラム 濃度 1 μg/L

良好な分離とピーク形状が確認されました。

表 4 に各濃度での面積値の CV 値を示します。

表 4 農薬類の各濃度での面積値の CV 値(%) n=10

濃度 (µg/L)	イミノクタジン	パラコート	ジクワット
1	2.7	2.0	1.0
2.5	0.8	1.6	0.7
5	1.7	1.6	0.8
10	1.0	1.9	2.0
25	1.4	2.1	2.6
50	1.5	1.5	2.3
100	1.0	2.2	3.9
250	1.8	2.5	3.3

水質管理目標設定項目で求められている CV 値 20%以下を満たしています。

表 5 に 1~250 µg/L の濃度範囲での農薬類の濃度とピーク面積値との相関係数を示します。

表 5 農薬類の検量線の相関係数

イミノクタジン	0.999
パラコート	0.999
ジクワット	0.999

1~250 µg/L の範囲で良好な直線性があることが確認できました。これは水質管理目標設定項目で求められている測定可能濃度範囲、前処理前の試料水中で 0.05~5 µg/L (前処理後は 50 倍濃縮になるので 2.5~250 µg/L) を満たしました。

(2)前処理での回収率と再現性

ミリ Q 水に標準品を 1 µg/L の濃度で添加した試験水を作成し、先に示した方法で Bond Elut NEXUS WCX による前処理を行ない、回収率および固相抽出カラム間の再現性を調べました。

図 3 に試料を濃縮した際のクロマトグラムを、表 6 に回収率と再現性の結果を示します。

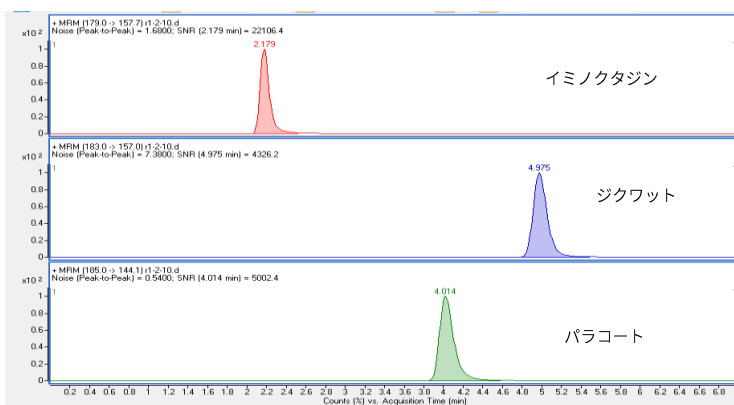


図3 添加試料を濃縮した際のMRMクロマトグラム

表6 Bond Elut NEXUS WCXによる前処理の平均回収率と再現性 n=6

農薬	平均回収率%	CV値 %
イミノクタジン	106.4	4.5
パラコート	106.5	4.3
ジクワット	97.2	6.0

本結果は水質管理目標設定項目で求められている、回収率 70~120%、CV 値 20%以下を満たしています。

まとめ

Bond Elut NEXUS WCX による前処理と InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z カラムとトリプル四重極 LC/MS/MS を用いて、「水質管理目標設定項目の検査方法」の「別添方法 21」に基づく分析法を設定しました。再現性、直線性、回収率とも水質管理目標設定項目で求められる基準を満たしました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019

Printed in Japan, July 18, 2019

LC-MS-201907YS-001