

アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いたパラコート、ジクワットおよびイミノクタジンの分析



Authors

安田 恭子

澤田 浩和

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いて、試料直接導入による簡便かつ高感度な水道水中のパラコート、ジクワットおよびイミノクタジンの一斉分析法を検討しました。その結果、0.00005 mg/L 濃度で $S/N > 35$ の感度が得られ、0.00001 ~ 0.005 mg/L の濃度範囲で良好な直線性をもつ検量線を取得できました。また、0.00001、0.0001 および 0.001 mg/L 濃度における真度も良好で、本報はパラコート、ジクワットおよびイミノクタジンの分析法として有効であることがわかりました。

目的

平成27年に改訂された「水質管理目標設定項目の検査法」に「別添方法21」として、固相抽出—液体クロマトグラフィー質量分析計によるパラコート、ジクワット、イミノクタジンの一斉分析方法が通達されました。パラコートとジクワットは4級アンモニウム塩です。またイミノクタジンは2つのアミノ基を持っています。そのため、これら3種の農薬はガラス容器に吸着しやすいと考えられます。さらには、イミノクタジンは長鎖アルキル基を2つ持っていることから、水溶液中ではポリプロピレン容器への吸着する恐れがあります。これら性質から固相抽出等の前処理過程での熟練度を要することが考えられます。ここでは、Agilent Ultivoトリプル四重極LC/MSを用い、固相カラムでの濃縮操作をせず直接導入による簡便かつ高感度な水道水中のパラコート、ジクワット、イミノクタジンの分析法を検討しました。

分析条件

使用した機器一覧を表1に、また主な分析条件を表2に、MRM条件を表3に示しました。MSはイオン源にESIを用い、正イオンモードで測定しました。HPLCカラムは内径2.1 mm、長さ100 mmの結合相を持たない未修飾シリカであるHILICカラムを用いました。検査用試料は水1Lに対してチオ硫酸ナトリウムを40 mg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2 μLをLC/MS/MS測定に供しました。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。移動相は150 mMギ酸アンモニウム水溶液 (pH 3.6) とアセトニトリルを使用しました。pH調整はギ酸で行いました。

表1 機器一覧

| 型番 | 装置名 |
|--------|--------------------------------|
| Ultivo | トリプル四重極MS (LC/TQ) |
| G7104C | 1260 Infinity II フレキシブルポンプ |
| G7167A | 1260 Infinity II マルチサンブラ |
| G7116A | 1260 Infinity II マルチカラムサーモスタット |

表2 分析条件

| パラメータ | 値 |
|---------|--|
| 乾燥ガス | N ₂ , 250 °C, 10 L/min |
| シーブスガス | N ₂ , 325 °C, 10 L/min |
| 極性 | ポジティブ |
| イオンソース | AJS (Agilent Jet Stream, ESI) |
| ネブライザ | N ₂ , 50 psi |
| ノズル電圧 | 0 V |
| キャピラリ電圧 | 2000 V |
| カラム | Agilent Poroshell 120 HILIC P/N : 695775-901 2.1 × 100 mm, 2.7 μm |
| 移動相 | A : 150 mM ギ酸アンモニウム水溶液 pH 3.6 B : アセトニトリル |

| | 条件 : 50 %B インクラテック |
|-------|--------------------|
| 流速 | 0.3 mL/min |
| カラム温度 | 40 °C |
| 注入量 | 2 μL |
| 希釈溶媒 | 50 %アセトニトリル水溶液 |

表3 MRM条件

| 化合物名 | フラグメンタ電圧 (V) | MRM (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) |
|---------|--------------|---------------|-----------------|
| パラコート | 100 | 93.0 → 171.0 | 15 |
| | | 186.0 → 171.0 | 15 |
| ジクワット | 100 | 184.0 → 183.0 | 4 |
| | | 184.0 → 158.0 | 22 |
| イミノクタジン | 100 | 178.7 → 69.2 | 18 |
| | | 178.7 → 100.0 | 12 |

結果および考察

パラコート、ジクワット、イミノクタジンの目標値はそれぞれ0.005、0.01、0.006 mg/Lです。パラコートの目標値の1/100濃度である0.00005 mg/L (0.05 ppb)濃度のMRMクロマトグラムを図1に示しました。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、SN比35以上で検出可能でした。

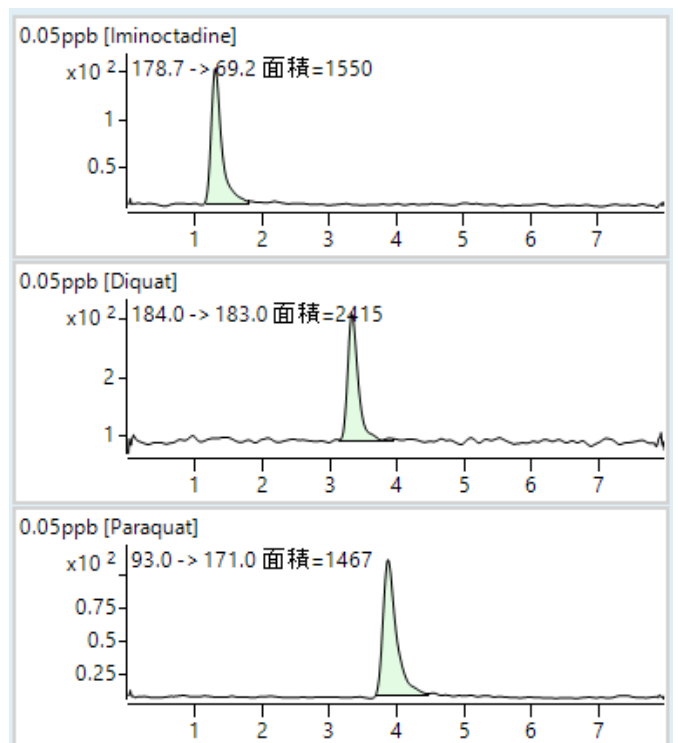


図1 標準品のMRMクロマトグラム。濃度はパラコート目標値の1/100濃度である0.00005 mg/L (0.05ppb)

図2には検量線データを示しました。測定濃度は、0.00001、0.00002、0.00005、0.0001、0.0002、0.0005、0.001、0.002、および0.005 mg/Lです。図2に示すように、3種すべての農薬で決定係数 R² が 0.99 以上を示す良好な検量線が作成できました。また検量線の真度はすべてのポイントで 88.0 ~ 119.6 % の範囲内でした。

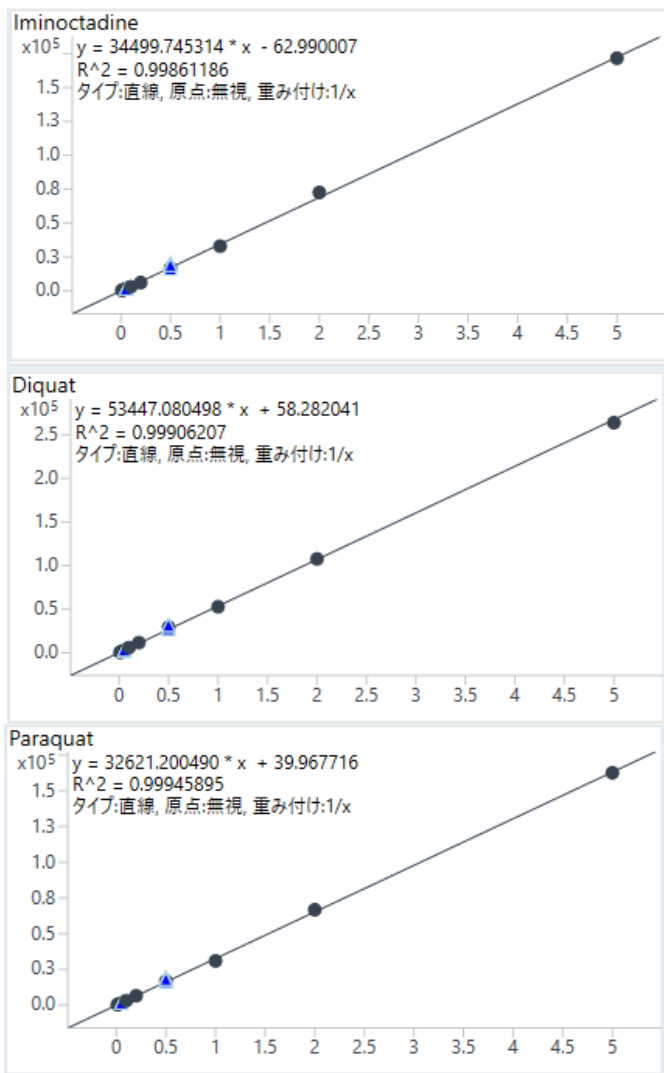


図2 イミノクタジン、ジクワット、パラコートの検量線。▲はQCデータポイント

次に水道水への添加試料評価試験を行いました。標準品と添加試料それぞれ5回繰り返し測定を行い、真度を求めました (表3)。3種すべての農薬で、0.00001、0.0001および0.001 mg/Lにおける真度は、84.2 ~ 118.0 % の範囲内に収まりました。

表3 添加試料評価試験結果

| 化合物名 | 計算濃度(0.01 ppb spiked data) | | | | | 平均値 | 精度(%) | 真度(%) |
|---------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 | n=5 | | | |
| パラコート | 0.00844 | 0.00876 | 0.00835 | 0.00834 | 0.00819 | 0.00842 | 2.55 | 84.2 |
| ジクワット | 0.01113 | 0.01107 | 0.01247 | 0.01190 | 0.01240 | 0.01180 | 5.72 | 118.0 |
| イミノクタジン | 0.01132 | 0.01088 | 0.01147 | 0.01006 | 0.01121 | 0.01099 | 5.10 | 109.9 |
| | 計算濃度(0.1 ppb spiked data) | | | | | 平均値 | 精度(%) | 真度(%) |
| | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 | n=5 | | | |
| パラコート | 0.0918 | 0.0911 | 0.0952 | 0.0915 | 0.0905 | 0.09201 | 1.99 | 92.0 |
| ジクワット | 0.1022 | 0.1085 | 0.1062 | 0.1042 | 0.1019 | 0.10460 | 2.64 | 104.6 |
| イミノクタジン | 0.1040 | 0.1020 | 0.1009 | 0.0967 | 0.0960 | 0.09993 | 3.46 | 99.9 |
| | 計算濃度(1.0 ppb spiked data) | | | | | 平均値 | 精度(%) | 真度(%) |
| | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 | n=5 | | | |
| パラコート | 0.8618 | 0.8694 | 0.8781 | 0.8731 | 0.8624 | 0.86898 | 0.80 | 86.9 |
| ジクワット | 0.9316 | 1.0430 | 1.0465 | 1.0275 | 0.9595 | 1.00163 | 5.25 | 100.2 |
| イミノクタジン | 0.9200 | 0.9819 | 0.9904 | 0.9739 | 0.9571 | 0.96467 | 2.88 | 96.5 |

まとめ

アジレントUltivoトリプル四重極LC/MSを用いて、試料直接導入による簡便かつ高感度な水道水中のパラコート、ジクワットおよびイミノクタジンの一斉分析法を検討しました。その結果、感度、直線性、真度が良好な結果が得られ、本報はパラコート、ジクワットおよびイミノクタジンの分析法として有効であることがわかりました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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. 2021

Printed in Japan, Apr. 21, 2021

LC-MS-202104YD-001

DE44312.9890509259