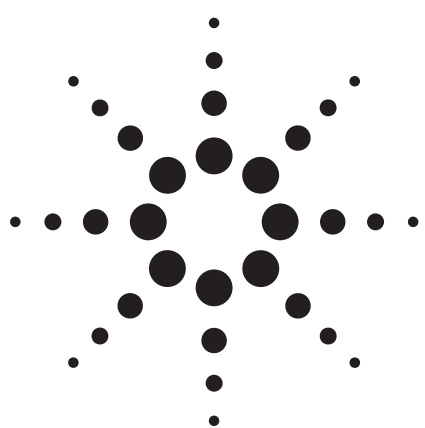


逆相LCカラムによるppbレベルの飲料水中アトラジンの分析



アプリケーション

環境

著者

Rongjie Fu
Agilent Technologies, Inc.
412 Ying Lun Road
Pu Dong, Shanghai 200131
China

要旨

アジレントの新しい逆相カラムAgilent TC-C18(2)とHC-C18(2)を用いて、飲料水サンプルに含まれる除草剤アトラジンを分析しました。これらのカラムでは、分析対象成分を夾雑物から良好に分離でき、左右対称性の高いピーク形状と高品質の結果が得られました。検出下限(LOD)は0.5 ngで、中国の飲料水基準を満たしています。これらの新カラムを用いたメソッドは、飲料水中のアトラジンの分析にきわめて適しています。

はじめに

トリアジン系除草剤の一種アトラジン(図1に化学構造を示しています)は、米国をはじめとする国々で、広葉雑草やイネ科雑草の抑制に広く使用されている除草剤です。アトラジンは土壤中での耐性が高く、土壌から地下水や地表水、飲料水に直接到達します。アトラジンは、健康に短期的および長期的な影響を及ぼすおそれがあります。短期的な健康被害には、心臓や肺、腎臓の鬱血のほか、低血圧や筋痙攣などがあります。また、低濃度への曝露が長期間続いた場合は、体重減少、網膜の劣化、心血管の損傷、さらには癌などの健康被害が生じるおそれがあります。そのため、アトラジンを管理し、飲料水中の濃度測定を義務づけるために、各種の対策がとられています。米国環境保護局(EPA)で定められた最大許容汚染物濃度(MCL)は3 ppbです[1]。中国の新たな飲料水基準では、MCLは2 ppbに定められています[2]。

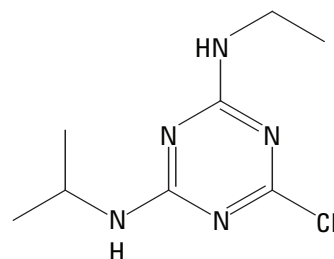


図1. アトラジンの化学構造

中国の新飲料水基準で定められたアトラジン分析の要件を満たすために、本アプリケーションに記載したHPLCメソッドを開発しました。サンプルの前処理にあたっては、アトラジンに対する濃度の影響を考慮し、従来の液液抽出ではなく、AccuBond C18 SPEサンプルカートリッジを使用しました。飲料水を濃縮したのち、サンプルをAgilent TC-C18(2)とHC-C18(2)カラムで分析したところ、左右対称のピーク形状と高い感度が得られました。本メソッドは、シンプルで高速、かつ回収率の高いメソッドで、飲料水の品質管理に適しています。

実験手法

検量線用の標準サンプル

精密に計量したアトラジン0.01 gを容量100 mLになるようにメタノールに溶解し、濃度100 µg/mLの標準原液を作成しました。原液をメタノールで希釈し、濃度0、0.05、0.1、0.5、1.0、5 µg/mLの標準溶液を作成しました。



Agilent Technologies

サンプルの前処理

Yangらの記述しているサンプル前処理手法を採用しました[3]。AccuBond C18 SPEカートリッジ (Agilent p/n 188-1356) を用いて水サンプルを抽出し、水中のアトラジンを濃縮しました。最初に、各カートリッジを5-mLずつのメタノールと純水で続けて洗浄し、純水での洗浄後、カートリッジを保湿しました。次に、カートリッジに流速5 mL/minでサンプル全体を流し、減圧ろ過をしました。続いて、カートリッジを5 mLの純水で洗浄し、洗浄後、更に減圧を続け、カートリッジを乾燥させました。最後に、このカートリッジに5-mLのメタノールを加えてサンプルを溶出し、N₂を吹き付けて1 mLになるまで蒸発させました。以上の手順で、水道水並びに純水それぞれに標準物質5 ppbを添加したものと、水道水並びに純水のそれぞれ50 mLを処理し、サンプルを調製しました。

HPLC条件

使用装置	DADを搭載したAgilent 1200SL
カラム	Agilent TC-C18(2) (部品番号: 588935-902) およびHC-C18(2) (部品番号: 588915-902)、 4.6 mm×150 mm、5 μm
移動相	55%メタノール：45%水
流速	1 mL/min
波長	254 nm
温度	40 °C
注入量	10 μL

結果と考察

メタノールに溶解した標準溶液各10 μLをAgilent TC-C18(2) およびHC-C18(2)カラムに注入し、標準溶液を分析しました。標準溶液をTC-C18(2)に注入して得られた検量線を図2に示しています。メソッドの直線性は、1.0に近い良好な値(0.9998)を示しています。アトラジン標準溶液を注入して得られたクロマトグラム(図3)では、優れた分離能と左右対称のピーク形状が見てとれます。2つのカラムの炭素含有量が異なることから(HC-C18(2)は17%、TC-C18(2)は12%)、保持力に若干の違いが見られました。炭素含有量の違いは保持力に影響を与えます。通常、非極性化合物や極性の弱い化合物の場合、HC-C18(2)カラムの保持力のほうがTC-C18(2)カラムよりも強くなります。本メソッドの移動相には、55%メタノールを使用しました。この移動相はいずれのカラムにも適していますが、TC-C18(2)カラムでは分析時間がやや短くなり、7分をわずかに超える程度になります。そのため、本メソッドにはTC-C18(2)カラムを選択しました。

TC-C18(2)カラムにおける本メソッドの再現性を評価するために、アトラジン5 ngを10回にわたって注入しました。ピーク面積の再現性は2.7%で、リテンションタイムの再現性は0.03%でした。このことから、TC-C18(2)カラムの優れた再現性が証明されました。

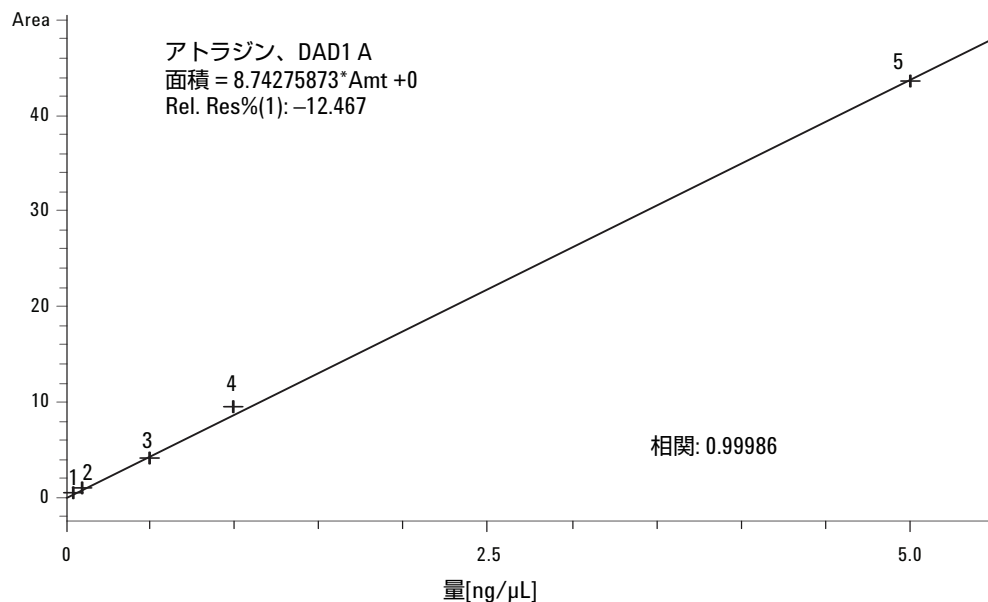


図2. TC-C18(2)およびHC-C18(2) (4.6 mm×150 mm、5 μm)カラムで得られたアトラジンの検量線

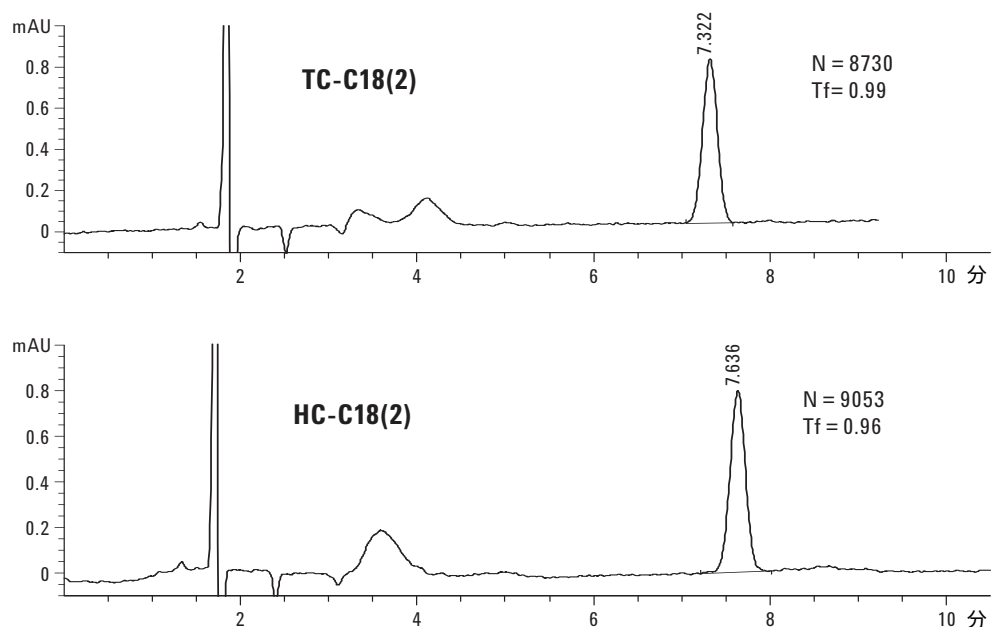


図3. TC-C18(2)およびHC-C18(2) (4.6 mm×150 mm、5 μm)カラムで分析したアトラジン標準サンプルのクロマトグラム

図4には、0.5-ngのアトラジンを注入して得られたクロマトグラムを示しています。シグナル/ノイズ比は3:1でした。したがって、本メソッドのLODは約0.5ngと考えられます。このLODは中国の新飲料水基準を満たしています。

本メソッドでは、AccuBond C18 SPEカートリッジを用いて、水サンプル中のアトラジンを抽出しました。平均回収率は88.2%でした (n = 3、RSD = 4.1%)。このサンプル前処理手

法は簡単かつ高速で、有機溶媒の消費量も少なくすむため、経済的なサンプル前処理手法ともいえます。

純水と水道水、およびそれぞれの標準物質添加サンプルのクロマトグラムを図5と6に示しています。純水および水道水に含まれるすべての夾雑物を、分析対象化合物のアトラジンと分離できました。このことから、メソッドの選択性もきわめて良好だといえます。

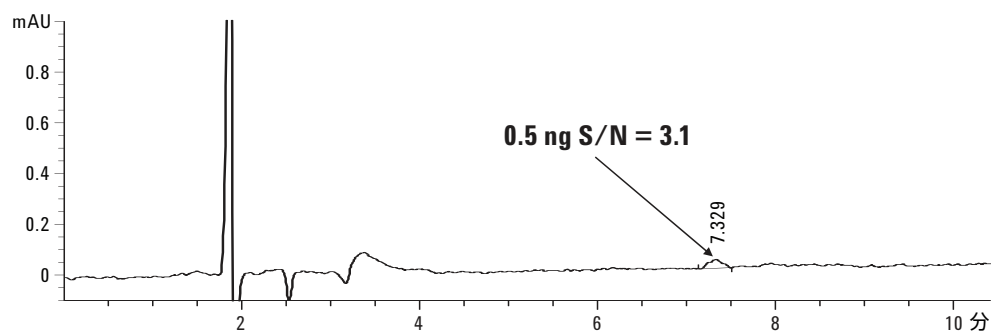


図4. TC-C18(2) (4.6 mm×150 mm、5 μm)カラムに0.5-ngを注入して得られた標準サンプルのクロマトグラム

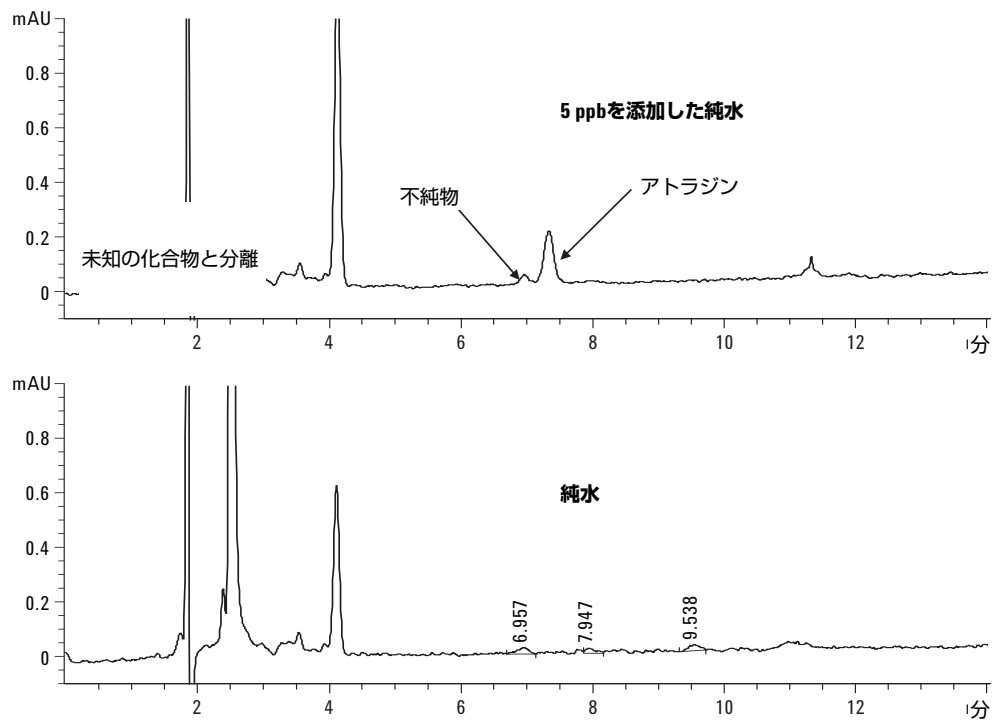


図5. TC-C18(2) (4.6 mm×150 mm、5 μm) カラムで分析した純水および添加純水サンプルのクロマトグラム

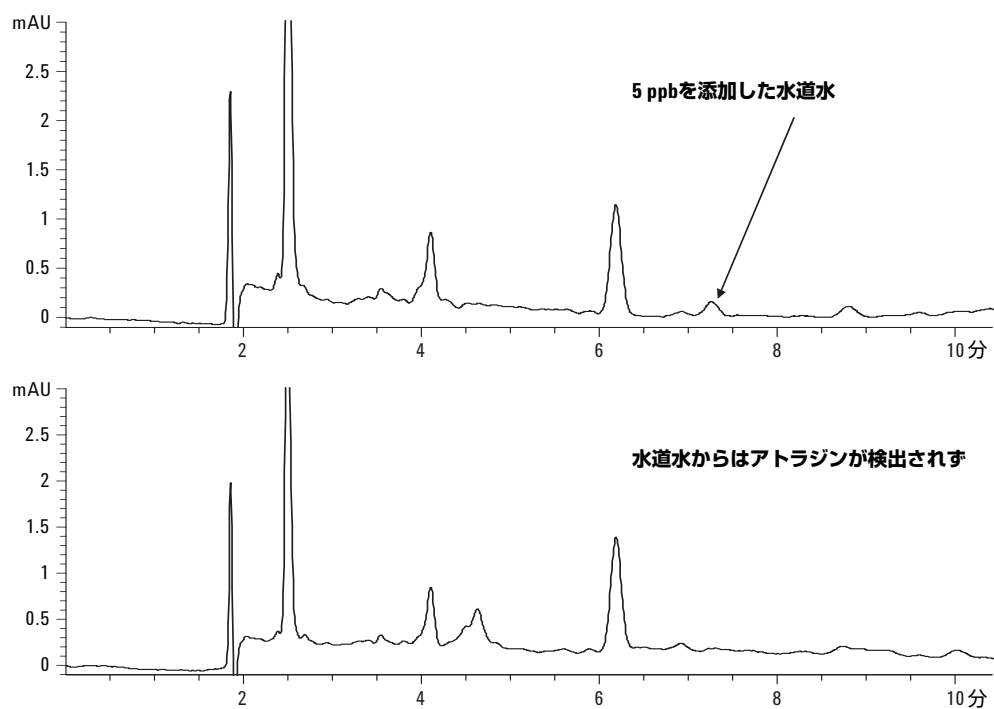


図6. TC-C18(2) (4.6 mm×150 mm、5 μm) カラムで分析した水道水および添加水道水サンプルのクロマトグラム

結論

新しいAgilent TC-C18(2)カラムを使えば、飲料水に含まれる低濃度の除草剤アトラジンを、約7分で夾雑物と良好に分離できます。サンプルの前処理にあたっては、基準により求められる0.5 ngというカラムの検出下限を満たすために、AccuBond C18 SPEカートリッジを使用してサンプルを濃縮しました。全体としては、本メソッドを用いれば、飲料水中のアトラジンを効果的かつ高速で測定できることが証明されています。

参考文献

1. United States Environmental Protection Agency, "Determination of Chlorinated Pesticides, Herbicides, and Organohalides by Liquid-Solid Extraction and Electron Capture Gas Chromatography," Method 508.1, 1995, EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268.
2. Standards of People's Republic of China, Standard Examination Methods for Drinking Water- Pesticides, GB/T 5750.9-2006:26
3. Lifang Yang, et al, "Solid Phase Extraction-HPLC Determination of Atrazine in Drinking Water, Chemical Measure and Analysis," 2007, 16(2):53

詳細情報

アジレントの製品とサービスの詳細については、ウェブサイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

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損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、仕様等は、予告なく変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
April 1, 2008
5989-8328JAJP



Agilent Technologies