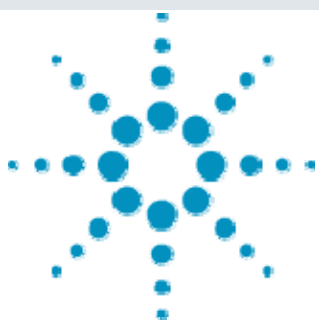




Agilent 6410 によるジクワット、パラコートの 高感度分析



＜要旨＞ 河川水中ジクワットおよびパラコートについて LC-MS/MS による高感度分析法を検討しました。その結果、カラムに HILIC カラムを使用することでジクワット、パラコートの分離が可能となりイオン源に ESI を用いることで高感度分析が可能でした。また、河川水を直接大量注入することで顕著なイオン化阻害なく 0.00005mg/mL で S/N>10 の測定が可能でした。

Key Words: ジクワット、パラコート、LC-MS/MS、MRM、ESI、HILIC

1. はじめに

ジクワットはピリジウム系除草剤の一種でパラコートとの混合剤として使用されています。しかし毒性は強く劇物に指定されていることから水質管理目標設定項目（健発第 1010004 号）に指定され、管理目標値は 0.005mg/L に設定されています。検査方法は健水発第 1010001 号の「別添方法 11」に記載されており固相抽出後、イオンペア剤としてペンタンスルホン酸 Na を使用した HPLC 法が指定されています。しかしこの方法では管理目標値の 1/100 を測定するために固相抽出法による 100 倍濃縮が必要です。一方、LC/MS や LC-MS/MS 法は農薬類の分析に使用され高感度分析が可能です。しかし LC-MS/MS 法では不揮発性イオンペア剤であるペンタンスルホン酸 Na は使用することができません。揮発性イオンペア剤による方法も可能ですが、今回は親水性相互作用 (HILIC) を利用したシリカゲルカラムによる直接注入-LC-MS/MS 法について検討を行いました。また、混合剤として同時に使用されているパラコートも含めた分析法について紹介致します。

2. 装置及び測定条件

分析条件は表.1 に示した通りです。カラムには HILIC カラムとしてシリカカラムを使用し、移動相には、0.1% ギ酸+150mM ギ酸アンモニウムとアセトニトリルを用い、アイソクラティック条件で測定しました。また、注入量は直接分析を目的としたことから 40uL としました。MS 条件はイオン源に ESI を用いた正イオンモードで測定し、図.1 中の MRM 条件で測定しました。

表.1 ジクワット、パラコートの分析条件

LC	: 1200LC
Column	: ZORBAX Rx-SIL (150mm, 2.1mm, 5um)
Mobile phase	: A: 0.1% HCOOH + 150mM HCOONH ₄ , B: ACN 40%B
Column temp	: 40°C
Sample volume	: 40uL
Flow rate	: 0.2mL/min
MS	: Agilent 6410 triple quadrupole LC-MS
Ionization	: ESI
Drying gas	: 10L/min at 350°C
Nebulizer gas	: 345kPa
Fragmentor	: 100V

No	Name	Precursor	Target	CE1	R.time
1	Diquat	183	157	20	7.89
2	Paraquat	93	171	15	10.79

3. 結果及び考察

図.1 にジクワット、パラコートの質量スペクトルを示しました。Full scan モードではジクワットは 1 価イオンがベースピークでしたが、パラコートでは 2 価イオンがベースピークでした。従ってこれらイオンを

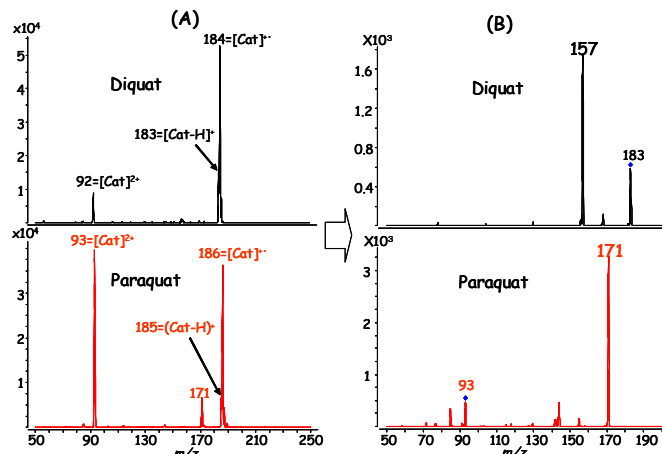


図.1 ジクワット、パラコートの質量スペクトル
(A): Full scan mode (B): Product ion scan mode



Agilent Technologies

プリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスキャンモードで測定をしました。結果は図.1 に示した通りプロダクトイオンとして各々、 m/z 157, 171 が最大強度を示しました。

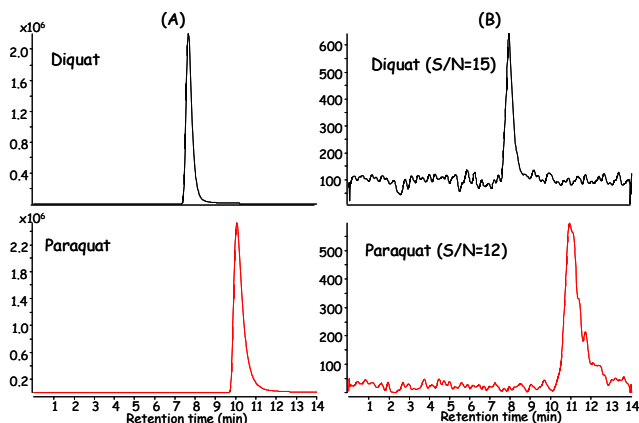


図.2 ジクワット、パラコートのMRMクロマトグラム
(A:0.1mg/L、B:0.00005mg/L)

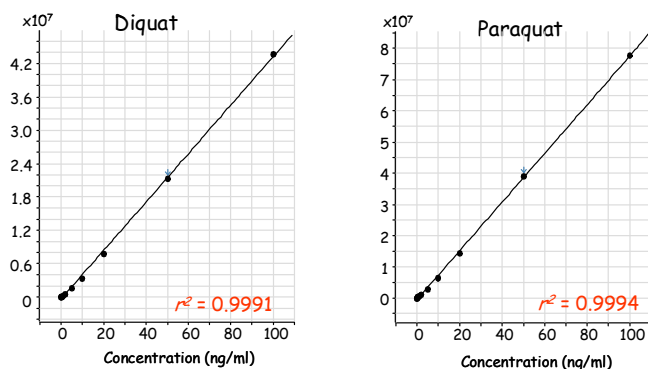


図.3 ジクワット、パラコートの検量線

図.2にはジクワット、パラコートのMRMクロマトグラムを示しました。管理目標値の1/100に相当する0.00005mg/LでのS/N比はジクワットで15、パラコートで12と十分な測定感度が得られました。

図.3には両農薬の検量線を示しました。決定係数は0.9999以上と良好な結果でした。

河川水に両農薬を0.0001mg/L相当添加した試料の測定結果は図.4に示した通りです。添加濃度は0.0001mg/Lと管理目標値の1/50でしたが、ジクワット、パラコート共に妨害ピークの影響なく測定が可能でした。また、表.3にジクワットとパラコートの定量結果を示しました。回収率は平均で107%及び93%であり河川水中成分による顕著なイオン化抑制は認められませんでした。再現性については同一試料を5回測定し、相対標準偏差で1.55%及び0.51%と良好な結果でした。

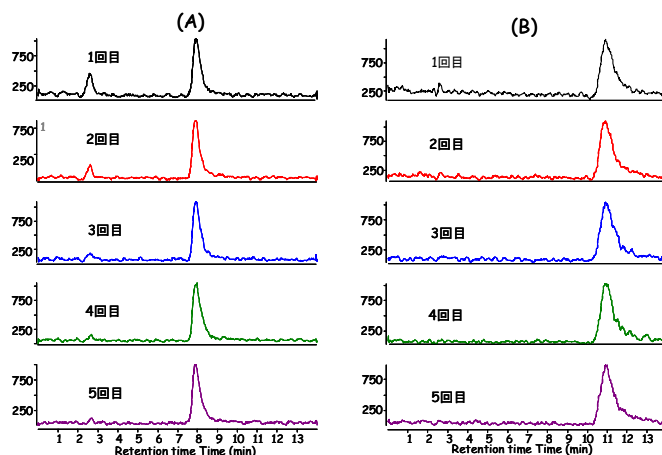


図.4 河川水中ジクワット、パラコートのMRMクロマトグラム(0.0001mg/L)
(A):ジクワット (B):パラコート

表.3 各農薬の定量結果

Sample	Diquat Results		Paraquat Results	
	Conc.	Accuracy	Conc.	Accuracy
0.1ppb STD	1.00	100	1.00	100
River water extract+0.1ppb	0.11	107	0.09	93
River water extract+0.1ppb	0.10	104	0.09	93
River water extract+0.1ppb	0.11	108	0.09	94
River water extract+0.1ppb	0.11	108	0.09	94
River water extract+0.1ppb	0.11	109	0.09	94
Average	0.11	107.16	0.09	93.44
STDEV	0.0017	1.6623	0.0005	0.4784
RSD	1.55	1.55	0.51	0.51

4. まとめ

今回、LC-MS/MSを用いた水道水及び河川水中のジクワット及びパラコートの分析法を紹介しました。HILICモードを使用することでジクワット、パラコートの分離が可能であり、直接大量注入法により管理目標値の1/100での測定が可能でした。添加回収率は管理目標値の1/50の添加濃度で、107%及び93%と良好な結果でした。

【LCMS-200907TK-002】

本資料に記載の情報、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

www.agilent.com/chem/jp