SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-8050

トリプル四重極質量分析計を用いた水道水中イミノクタジン、ジクワット、パラコートの直接分析

川嶋　美帆

ユーザーベネフィット

◆ 水質管理目標設定項目の目標値の1/100以下を固相抽出なしで定量可能であり、前処理の手間を省力化できます。
◆ 前処理工程を省略することで、手技の技量などによる定量精度のばらつきを低減します。

■はじめに

イミノクタジンは殺菌剤として、ジクワットおよびパラコートは除草剤として広く使用されている農薬で、水質管理目標設定項目として目標値（イミノクタジン 0.006 mg/L、ジクワット 0.01 mg/L、 パラコート 0.005 mg/L）が設定されています[1)]。

水質管理設定項目の検査法　別添方法 21では、固相抽出-LC/MS/MSにより、50倍濃縮した試料を分析します[1)]。

本報では、固相抽出の工程を省略し水道水を直接注入する方法を検討しました。

■検量線用標準試料の調製

0.02, 0.025, 0.05, 0.25, 0.5, 2.5 µg/Lの濃度で検量線用標準試料を調製しました。試料溶媒には、超純水：(アセトニトリル：ぎ酸＝9：1)=1：1 (体積比)を使用しました。

■試料の前処理

水道水は京都市で採水したものを使用し、脱塩素処理の為、チオ硫酸ナトリウムを0.02 g/Lの濃度になるよう添加しました。この水道水を用い、水道水：(アセトニトリル：ぎ酸＝9：1)=1：1 (体積比)となるよう混合したものを、分析用試料としました。また、添加試料として、水道水に対し各化合物が0.5 µg/L, 0.05 µg/L (目標値濃度の1/10, 1/100に相当) になるよう添加した試料を調製しました。

■分析条件

分析条件を表 1 に示しました。分離カラムには、Shim-pack™ Velox HILIC を使用しました。

表 1　分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)		
Column	:	Shim-pack Velox HILIC*1 (100 mmL. x 2.1 mmI.D., 2.7 µm)
Mobile Phases	:	A) 150 mmol/L Ammonium formate buffer (pH 3.6) B) Acetonitrile Isocratic, B conc. 50%
Flowrate	:	0.40 mL/min
Column Temp.	:	30℃
Injection Volume	:	5 µL
[MS conditions] (LCMS-8050)		
Ionization	:	ESI (Positive mode)
Probe Voltage	:	+0.5 kV
Mode	:	MRM
Nebulizing Gas Flow	:	3.0 L/min
Heating Gas Flow	:	15.0 L/min
Drying Gas Flow	:	5 L/min
DL Temp.	:	300℃
Heat Block Temp.	:	500℃
Interface Temp.	:	400℃
MRM Transitions	:	Iminoctadine 178.90>69.10 Diquat 183.10>157.10 Paraquat 186.10>171.10

*1　P/N: 227-32025-03

■標準試料の分析結果

0.02～2.5 µg/L 標準試料をそれぞれ5回繰り返し分析し、検量線範囲を確認しました。検量線は、全ての検量点の真度が80～120%内であることを確認の上作成しました。検量線および定量下限値付近 (0.02 µg/L標準試料) のクロマトグラムを図1に示しました。また、 2.5 µg/L 標準試料のクロマトグラムを図2に示しました。全ての化合物について、0.02～2.5 µg/Lの範囲で寄与率(R^2)0.998以上の良好な直線性が確認されました。検量線範囲を表2にまとめました。

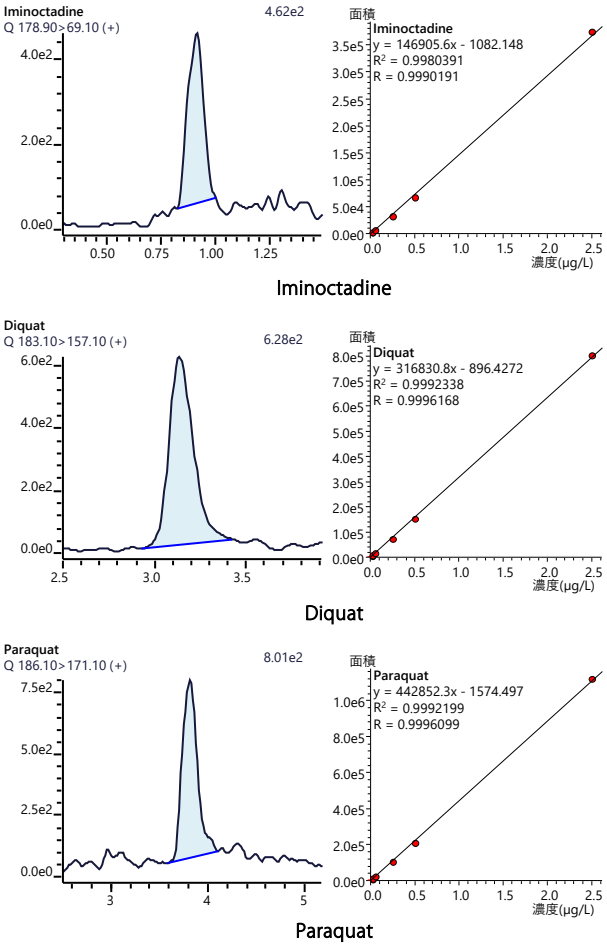

図 1　0.02 µg/L 標準試料のクロマトグラムと検量線

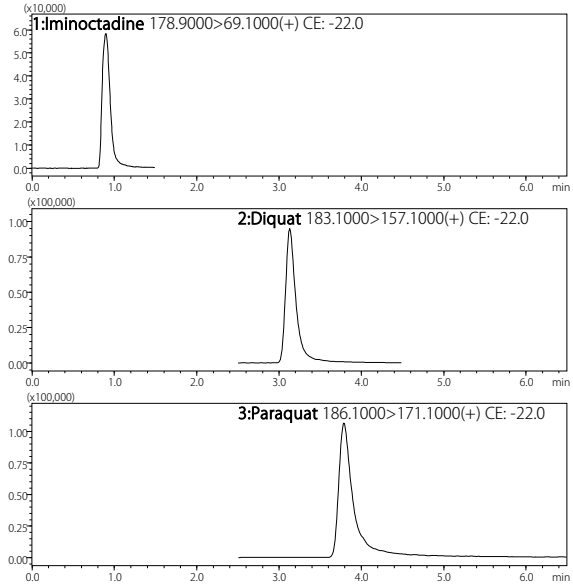

図 2　2.5 μg/L標準試料のクロマトグラム

表2　検量線範囲と寄与率(R^2)

Compound	Calibration curve (μg/L)			Contribution ratio (R^2)
Iminoctadine	0.02	-	2.5	0.998
Diquat	0.02	-	2.5	0.999
Paraquat	0.02	-	2.5	0.999

■ 水道水を用いた添加試料の評価

5回繰り返し分析した結果から算出した添加試料の真度および再現性を表3にまとめました。また、ブランク水道水および添加試料のクロマトグラムを図3に示しました。

全ての化合物について、水道水中の夾雑成分による妨害ピークは確認されず、目標値の1/100を含む濃度で水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに示された真度の目標値を満たす良好な結果が得られました。

表3　真度および再現性

Compound	Spiked at 0.05 μg/L		Spiked at 0.5 μg/L	
	Accuracy (Average)	Repeatability (Conc. CV%)	Accuracy (Average)	Repeatability (Conc. CV%)
Iminoctadine	106.5%	5.9%	103.0%	4.4%
Diquat	104.6%	6.1%	94.7%	2.8%
Paraquat	106.3%	5.5%	98.7%	3.4%

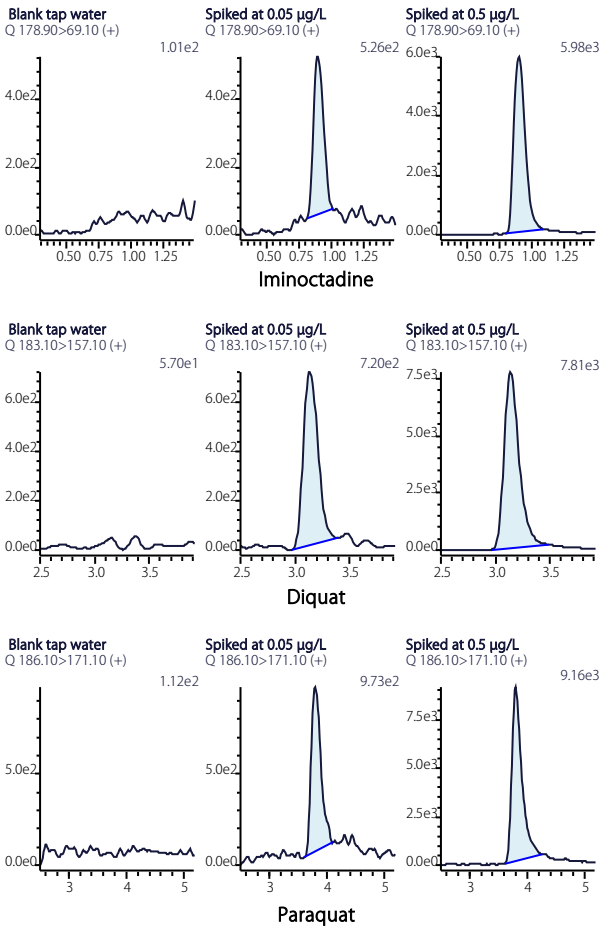

図 3　ブランク水道水および添加試料のクロマトグラム

■ まとめ

・ LCMS-8050を用い、水質管理目標設定項目で定められた目標値の1/100以下の濃度（0.05 μg/L）を含む範囲で良好な直線性が確認されました。

・水道水に対する添加回収試験では、良好な真度および再現性が得られました。別添方法21で定められている固相抽出を省略した方法でも精度良く分析できることが確認されました。

<参考文献>
1) 厚生労働省通知　「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」(平成15年10月10日 健発第1010004号〔最終改正令和3年3月26日生食発0326第８号〕) 別添2 農薬類（水質管理目標設定項目 15）の対象農薬リスト
2) 厚生労働省通知　「別添4　水質管理目標設定項目の検査方法 」(平成15年10月10日 健発第1010001号〔最終改正令和3年3月26日〕)

LCMS、Nexera、およびShim-pack は、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
01-00254-JP　初版発行：2022年 3月
島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022