

Application News

No. C129A

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた水道水中のイミノクタジン・パラコート・ジクワット分析

Analysis of Iminoctadine, Paraquat and Diquat in Drinking Water Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8050]

イミノクタジンは殺菌剤として、パラコートおよびジクワットは非選択型除草剤として使用されています。

平成 27 年 3 月の厚生労働省健康局水道課長通知（健水発 0325 第 3 号～第 6 号）により、水道水中のこれらの 3 農薬の試験法として「固相抽出 - 液体クロマトグラフ - 質量分析計による一斉分析法」（別添方法 21）が通知されました。

ここでは、別添方法 21 によるイミノクタジン、パラコート、ジクワットの分析例をご紹介します。また、前処理の一部を省略した簡易法について検討した結果を併せてご紹介します。

H. Horiike

試料の前処理

Sample Pretreatment

別添方法 21 では、水道水試料の前処理としてチオ硫酸ナトリウムによる脱塩素処理を行った後、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の固相カラムを用いた固相抽出を行います。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて濃縮した後、アセトニトリル・ギ酸混合液で定容して LC/MS/MS により分析します。Fig. 1 に前処理のフロー図を示しました。

前処理操作における留意点として、試料の容器等への吸着を抑制するため、試料に接する容器および器具はすべて精製水で十分洗浄した PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製または PP（ポリプロピレン）製のものを用いることとされています。

イミノクタジン・パラコート・ジクワット標準混合溶液の分析

Analysis of Iminoctadine, Paraquat, and Diquat Standard Mixture

イミノクタジン、パラコート、ジクワットの混合標準溶液（各 0.25 $\mu\text{g/L}$ ）を測定した MRM クロマトグラムを Fig. 2 に示しました。1.5 min にイミノクタジン、4.9 min にジクワット、5.7 min にパラコートの順に検出されます。分析条件を Table 3 に示しました。

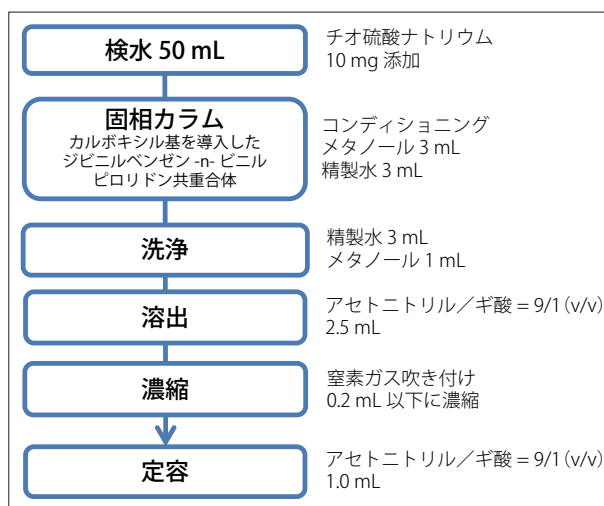


Fig. 1 前処理操作
Pretreatment Workflow

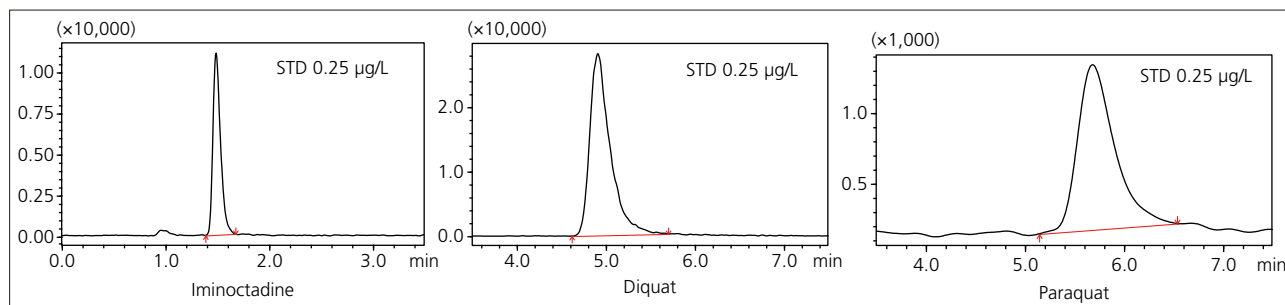


Fig. 2 イミノクタジン、パラコート、ジクワットの標準混合溶液のマスキングクロマトグラム
MRM Chromatograms of Iminoctadine, Paraquat, and Diquat Standard Mixture

■ 水道水を用いた添加回収試験

Spike Recovery Test Using Drinking Water

水道水試料を用いて添加回収試験を行いました。ブランク水道水および各化合物を 0.05 µg/L (目標値濃度の約 1/100 に相当) および 0.25 µg/L (同 1/20 に相当) 添加した水道水のマスクロマトグラムを Fig. 3 に、試験結果より得られた回収率を Table 1 に示しました。いずれの化合物も、水道水中の夾雑成分による顕著な妨害は確認されず、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインにおける真度の目標 (70 ~ 120 %) を満たす結果が得られました。

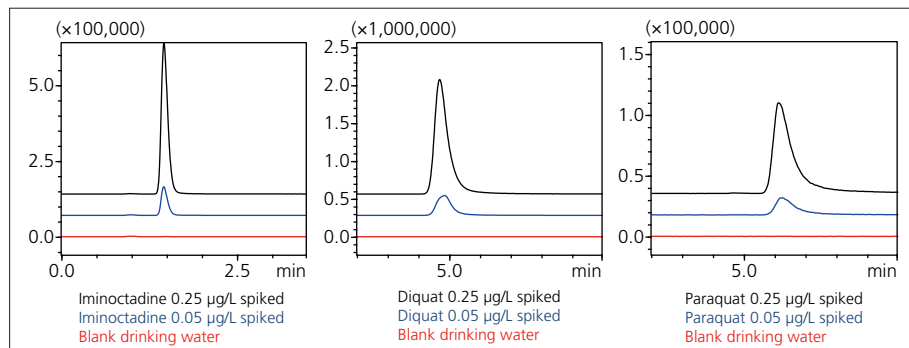


Fig. 3 イミノクタジン、パラコート、ジクワットを添加した水道水試料のマスクロマトグラム
MRM Chromatograms of Drinking Water Blank and Drinking Water Spiked with Iminoctadine, Paraquat, and Diquat

Table 1 添加回収試験結果
Spike Recovery Test Results

化合物	回収率 (%)	
	0.05 µg/L	0.25 µg/L
Iminoctadine	85.1	91.0
Paraquat	92.9	94.2
Diquat	86.8	91.7

n = 3

■ 濃縮工程を省略した簡易前処理法の検討

Simplified Preparation Analysis without N₂ Evaporation

前処理の濃縮工程を省略した簡易分析法について併せて検討しました。Fig. 1 と同様に固相抽出を行った後、溶出液を濃縮せずアセトニトリル・ギ酸混合液を用いて 5 mL に定容し、LC/MS/MS により分析しました。上記と同様の添加回収試験から得られた結果より、Fig. 4 に各水道水試料のマスクロマトグラムを、Table 2 に回収率を示しました。濃縮を省略した簡易分析法においても夾雑成分による顕著な妨害は確認されず、妥当性評価ガイドラインにおける真度の目標を満たす結果が得られました。

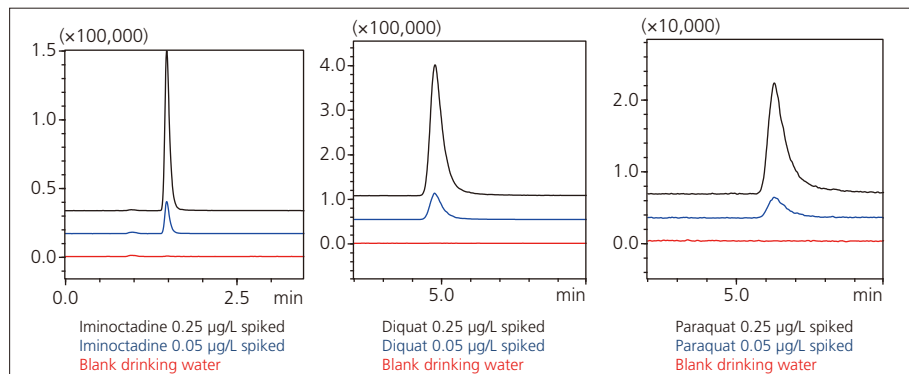


Fig. 4 簡易前処理法による水道水試料のマスクロマトグラム
MRM Chromatograms of Drinking Water Samples Using Simplified Preparation

Table 2 簡易前処理法による
添加回収試験結果
Spike Recovery Test Results
Using Simplified Preparation

化合物	回収率 (%)	
	0.05 µg/L	0.25 µg/L
Iminoctadine	85.2	85.2
Paraquat	95.5	93.7
Diquat	95.1	90.2

n = 3

Table 3 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Inertsil WP300 SIL (100 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 µm, GL Sciences)
Mobile Phases	: 150 mmol/L Ammonium formate - water / Acetonitrile = 40 / 60 (v/v)
Flow Rate	: 0.3 mL/min
Column Temperature	: 30 °C
Injection Volume	: 5 µL
Probe Voltage	: 1 kV (ESI-Positive)
DL Temperature	: 300 °C
Block Heater Temperature	: 500 °C
Interface Temperature	: 400 °C
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min
Drying Gas Flow	: 5 L/min
Heating Gas Flow	: 15 L/min
MRM Transition	: Iminoctadine m/z 179>69 Paraquat m/z 171>77 Diquat m/z 183>157