

TSK-GEL テクニカルインフォメーション

パラコート及びジクワットのLC/MSによる分析

近年、農薬類の分析には、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)が広く使用されています。しかし、農薬類の中には、高水溶性化合物、難揮発性化合物、及び、熱不安定化合物も多く、これらは、GC/MSでは分析が困難とされています。

ピピリジウム系四級アンモニウム塩であるパラコート、及び、ジクワット(図1参照)も難揮発性化合物の為、GC/MSによる分析は困難とされ、告示残留分析法にはHPLCが採用されています。しかし、逆相クロマトグラフィーを用いた分析には、溶離液へのイオンペア試薬の添加を必要とする等、操作が煩雑である為、より簡便、かつ高感度、高選択性の分析法が必要とされてきました。

今回、イオン交換クロマトグラフィーを用いて、カラムの先端濃縮法を取り入れた、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)による分析を行った例を紹介します。

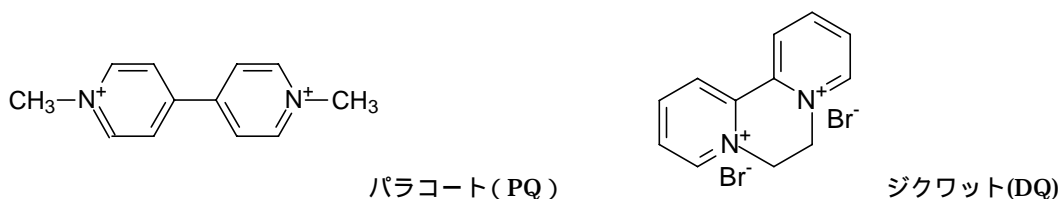


図1 パラコート、ジクワットの構造式

LC/MS分析条件を表1に示します。

カラムには、陽イオン交換カラム TSKgel SP-NPR(2.0mmI.D. x 50mm、特注サイズ)を使用し、溶離液には、ギ酸アンモニウム/アセトニトリル溶液を使用しました。

表1 LC/MS分析条件

HPLC	Column	TSKgel SP-NPR (2.0mmI.D. x 5cm)		
	Eluent	A ; 20mmol/L HCOONH ₄ /CH ₃ CN=80/20 B ; 80mmol/L HCOONH ₄ /CH ₃ CN=80/20		
	Gradient	Linear gradient 0min (B;0%) 2min (B;100%) 13min (B;100%)		
	Flow rate	0.3mL/min		
	Injection volume	100 μ L		
MS	Instrument	Agilent 1100LC/MSD SL		
	Mass range	m/z=70 ~ 300		
	Ionization	E SI	APCI	APPI
	Fragmentor	100V	100V	100V
	Neblizer(N ₂)	50psi	55psi	60psi
	Drying gas	10L/min, 350	4L/min, 350	2L/min,350
	Mode	Positive	Positive	Positive

MS部のイオン化方法として、ESI(Electrospray Ionization)法、APCI(Atmospheric Pressure Chemical Ionization)法、APPI(Atmospheric Pressure Photoionization)法の3種類で比較を行いました。各イオン化法でのマスクロマトグラムの感度を比較した結果は、APCI < ESI < APPIとなり、マススペクトルの選択性もAPPIを使用した場合に最も良好な結果が得られました。図2にベースピーククロマトグラム(SCANモード)とマススペクトルを示します。(APCIは割愛しました。)

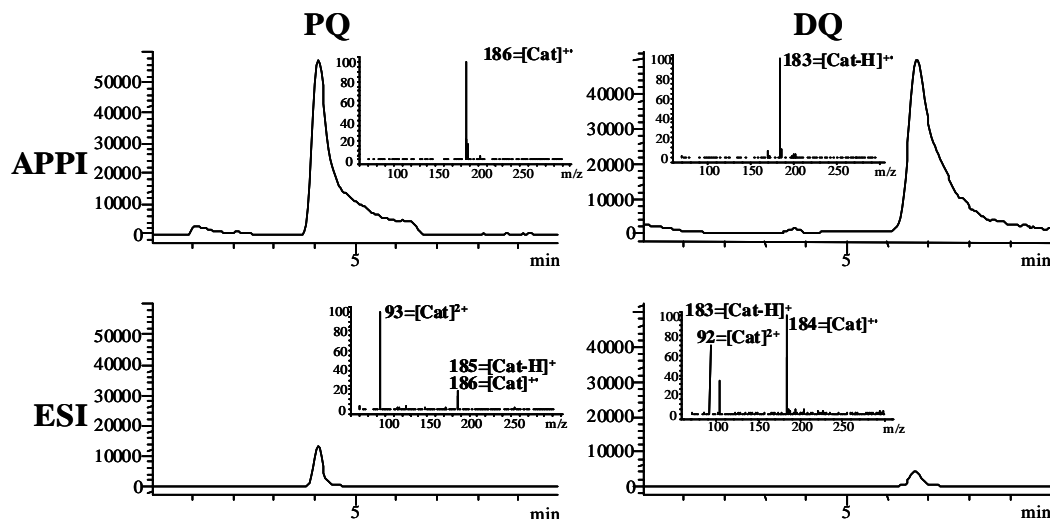


図2 パラコート、ジクワットのベースピーククロマトグラムとマススペクトル

溶離液のリニアグラジェントによるカラムの先端濃縮法を用いて、大量注入を行った場合のSIMクロマトグラム(イオン化法; APPI)を図3に示します。注入量を100 μ Lとした場合、10~1000ng/Lの濃度範囲において、検量線の良好な直線性と再現性が得られています。河川水にPQ、DQを添加し、0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過した試料について本法を適用した結果、夾雑物の影響は認められず、良好なクロマトグラムが得られ、ろ過後の直接注入による分析の可能性が示されました。

以上の検討結果より、イオン化法としてAPPI法を用いることで高感度な測定が可能となり、また、陽イオン交換カラムを用い、カラム先端濃縮を行うことで、良好な分離と試料の濃縮操作を必要としない大容量直接注入による分析が可能となりました。

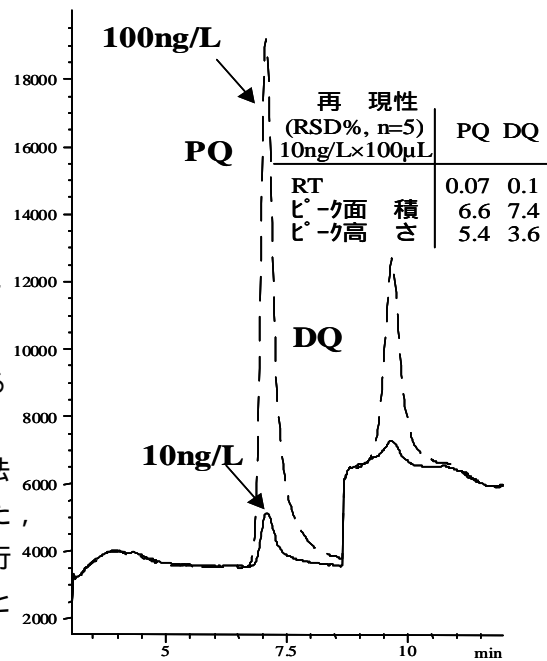


図3 パラコート、ジクワットのSIMクロマトグラムと再現性

本研究は、「厚生労働科学研究費補助金 生活安全総合研究事業 WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」により実施されたものです。

(参考文献)

鎌田素之ら:第12回環境化学討論会講演要旨集, 300-301(2003)