

LC/MS を用いた分析法開発(5)

ーピクロラムー

吉澤 正 清水 明 宇野健一

1 はじめに

千葉県環境研究センターでは環境省が実施している化学物質環境実態調査の一環である LC/MS を用いた分析法開発を 2005 年度から行っている。近年、LC/MS が上水試験法などの公定法に採用され、さらに、食品等の夾雑物が多い試料の分析では LC/MS で生成したプロダクトイオンをさらに開裂させることにより、選択性を高める LC/MS/MS が使用されている。

ここでは農薬（合成ピレスロイド系除草剤）の 4-アミノ-3,5,6-トリクロロピリジン-2-カルボン酸(別名：ピクロラム)の LC/MS/MS を用いた水質の分析法を検討したので報告する。ピクロラムの物性は表 1 のとおりである。

2 分析条件および検討内容

2.1 分析方法の概要

水試料 100mL を固相抽出カートリッジ(Sep-Pak PC-2)に通水して、ピクロラムを抽出する。メタノールで溶出し、それを濃縮後、5%アンモニア/10%メタノール水溶液を加えてアルカリ性にして、Oasis HLB に通液する。更に、共洗いを含めて、5%アンモニア/10%メタノール水溶液で 9mL まで溶出する。ギ酸で中和した後、10mL に定容して測定用試料とした。試料を LC/MS/MS-SRM 法で定量した。マススペクトルを図 1, 2 に、分析フローを図 3 に示した。

2.2 LC/MS/MS 条件

機器及び条件は表 2 のとおりである。なお、実試料を測定した場合、感度低下が現れる場合がある。これはカラムの洗浄または交換で改善された。

表 1 ピクロラムの物性

分子量	融点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
241.46	215~218°C (分解)	430mg/L(25°C) *2	1.9*

* 国際化学物質安全性カードより *2 和光純薬 MSDS

3 結果

3.1 装置検出下限(IDL)

機器の IDL 測定結果を表 3 に示した。

3.2 測定方法の検出下限(MDL),定量下限(MQL)

分析法の MDL 測定結果を表 4 に示した。

3.3 環境水への適用

養老川(浅井橋)及び千葉港の水を試料として本分析法を適用した。両試料からピクロラムは検出されなかった。

4 まとめ

開発した分析法により、水試料中に 2 百数十 ng/L レベルで存在するピクロラムの検出が可能となった。なお、県内公共用水域の 2 地点の水質からは検出されなかった。

本事業は環境省による平成 19 年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したものであり、その詳細については平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書に記載されている。

表 2 LC/MS/MS 条件

機器構成	LC:WATER alliance 2695 MS:WATERS Uuattro micro API
LC条件	カラム: Waters Atlantis T3 (2.1mm×150mm×3μm) 移動相 A:メタノール B:0.1%ギ酸 0-8分 A:20→95%(リニアグラジエント) 8~18分 A:B=95:5 18~30分 A:B=20:80 * 30分 A:B=20:80 流量:0.2mL/min(*は0.4mL/min) 注入量:10μL カラム温度:40°C サンプル室:5°C
MS/MS条件	キャピラリー電圧:3.5kV コーン電圧:30V コリジョン電圧:15V イオン化法:ESI(+) SRM デソルベーションガス:N2 800L/hr コーンガス:N2 50L/hr ソース温度:120°C デソルベーション温度:400°C モニターイオン:m/z 224.8>242.9 (定量イオン) m/z 240.9>222.8 (確認イオン)

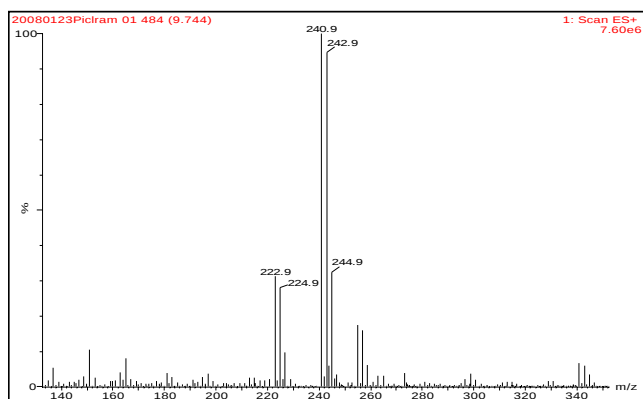


図1 マスペクトル

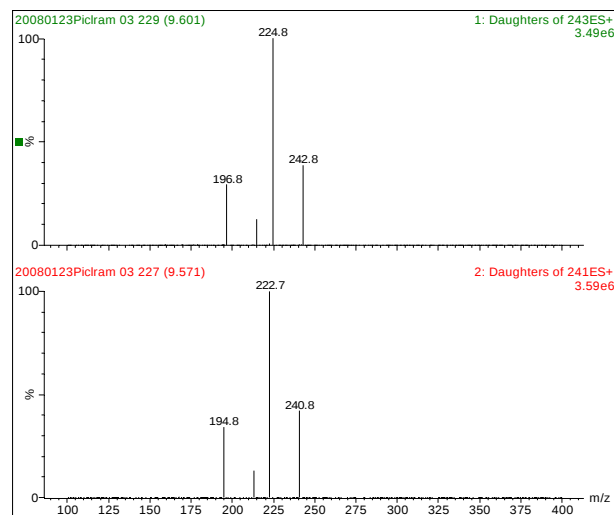


図2 M/Z243 と 241 の MS/MS のマスペクトル

表 3 装置検出下限 (IDL) の算出 (Waters Quattro micro API)

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/L)
ピクロラム	2.3	0.1	10	230

表 4 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)

物質	試料量 (L)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
ピクロラム	0.1	10	230	620

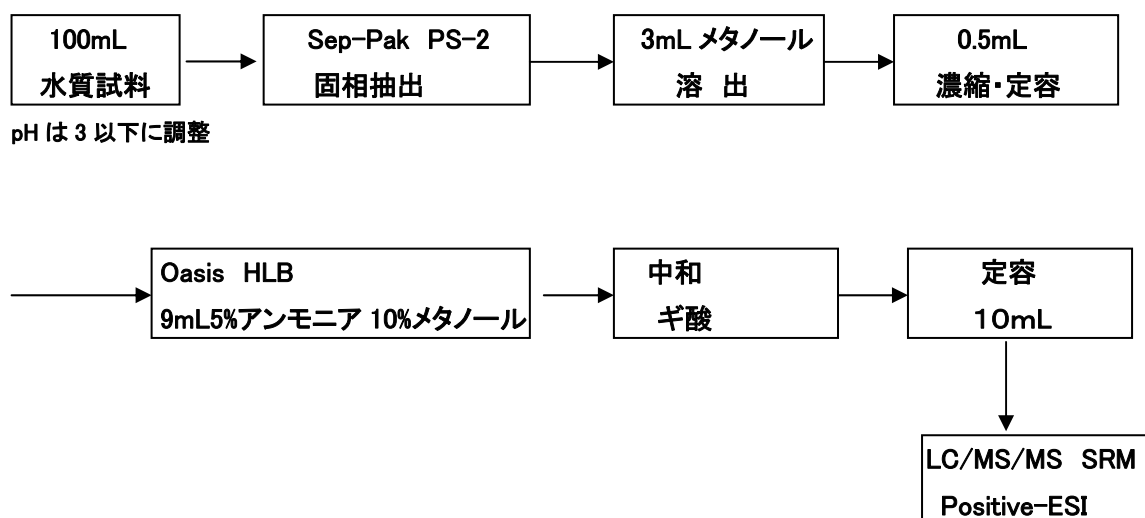


図 3 分析フロー