

今回は、LC/MS/MSによる水中に含まれる低濃度のパラコートとジクワットを分析法をご紹介します。

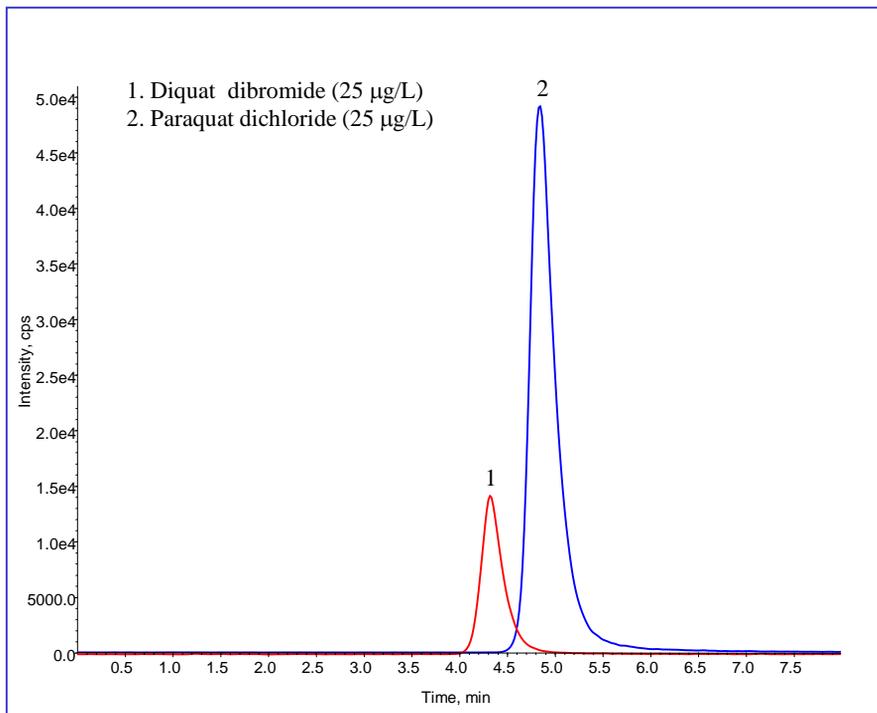
水質管理目標設定項目(平成15年10月10日健発第1010004号)ではジクワットとパラコートの目標値はともに0.005mg/Lと定められています。LC/MS/MSの機種によっては高感度で測定でき、固相抽出法による濃縮操作なしで目標値の1/100を検出することが可能になってきています。しかし、実サンプルを分析する場合は夾雑成分の除

去や脱塩処理など固相カラムを用いた前処理が必要なケースがあります。

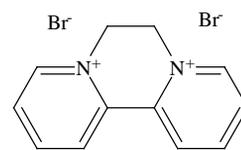
C18の固相カラムを使用する場合には、固相カラムに保持させる時に成分が不安定なアルカリ溶液を使用することになり、回収率が低下してしまいます。今回は弱陽イオン交換体であるカルボキシル基(CBA)を修飾した、MonoSpin CBAを用いて酸性～中性条件下で前処理を行ない良好な結果が得られました。

(K. Kanno, R.Ko)

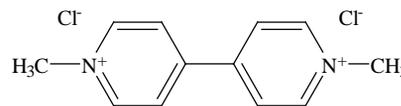
標準液測定例



構造式



ジクワット
(Diquat)



パラコート
(Paraquat)

Structures are created using Chemistry 4-D Draw which is provided by ChemInnovation Software, Inc.

HPLC条件

システム : LC800
カラム : Inertsil WP300 SIL※
(3 µm, 100 x 2.1 mm I.D.)
溶離液 : 150 mM HCOONH₄, 0.2% HCOOH in 60% CH₃CN
流量 : 0.3 mL/min
カラム温度 : 40 °C
検出 : MRM (SRM)
注入量 : 20 µL

※出荷時はカラム内にはヘキサン系溶媒が含まれています。本分析を行なう場合は、エタノールをカラム容量の20倍程度流した後に溶離液に置換して下さい。

MS/MS(MRM)条件

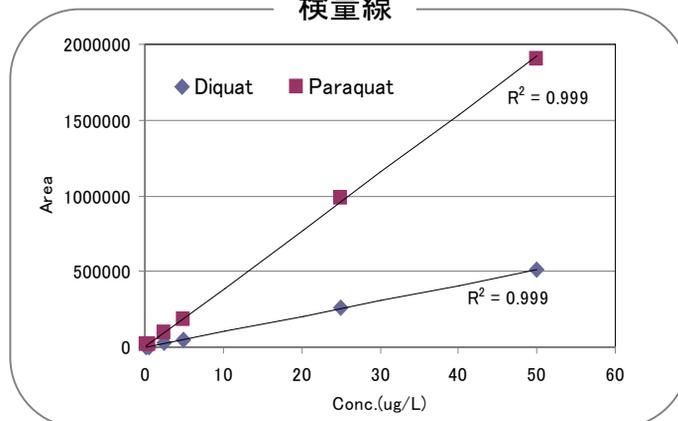
システム : 4000 QTRAP® (AB SCIEX社製)
検出 :

	Q1	Q3	DP	EP	CE	CXP
Diquat	182.8	156.9	70	10	32	7
Paraquat	92.8	171.2	52	10	21	8

イオン源 : ESI (Posi)

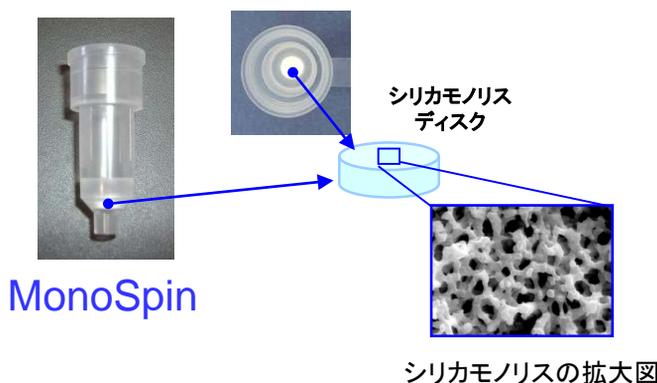
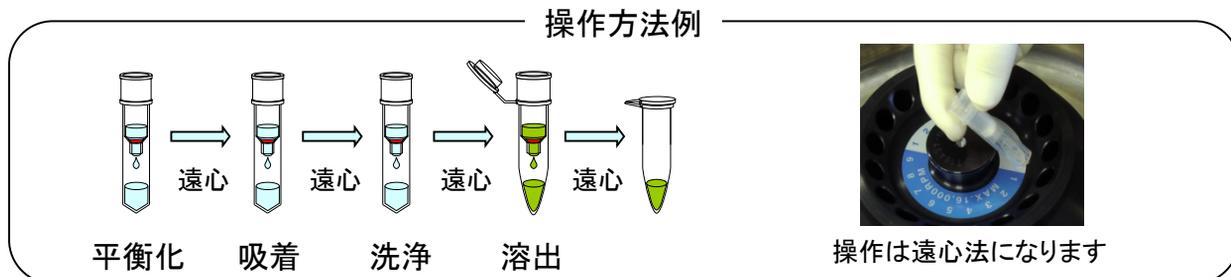
	CUR	CAD	IS	TEM	GS1	GS2	ihe
	10	7	4500	500	80	80	on

検量線



MonoSpin とは？

MonoSpinシリーズは、均一な連続孔を持つシリカモノリスを用いたスピнкаラムです。空隙率の高いシリカモノリスを担体として用いているので、遠心操作だけで通液させることができます。そのため、短時間の簡便な操作で試料の精製・濃縮を行うことができます。MonoSpinシリーズに標準付属の各種チューブは全てプラスチック製なので、ガラス製の器具に吸着する塩基性の成分などを扱う場合にも安心です。

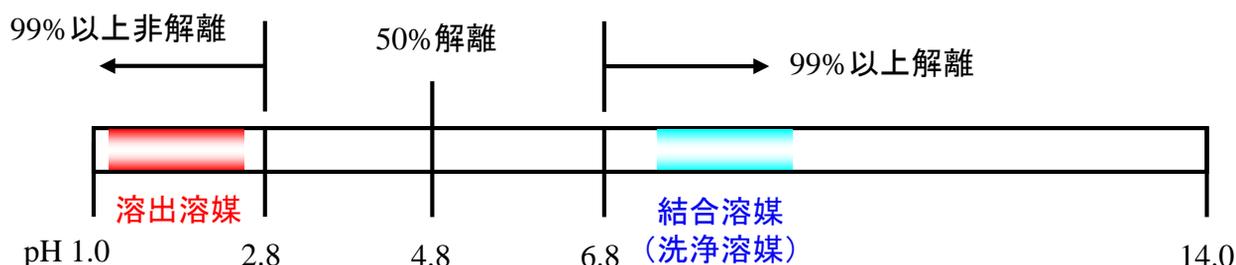


MonoSpin CBA を使用した前処理の原理

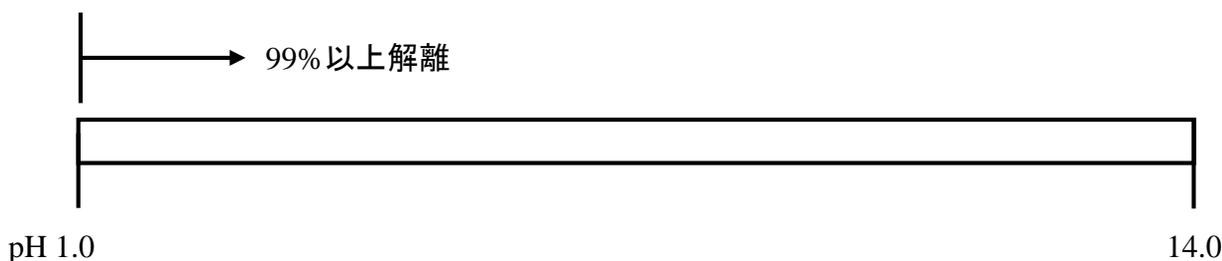
MonoSpin CBAには、弱酸性のカルボキシル基(COOH)が修飾されています。カルボキシル基は通液する溶媒のpHによって、解離状態(COO-)もしくは非解離状態(COOH)となります。パラコートやジクワットは陽イオン性の分子なので、MonoSpin CBAに保持させる時には中性から塩基性の溶液を通します。溶出する時にはカルボキシル基の解離を抑制するために強酸性の溶液を通します。

なお、強酸性の官能基であるスルホン酸(SO₃H)が修飾されたMonoSpin SCXでは、溶媒のpHによってスルホン酸を非解離の状態とすることができません。そのため、MonoSpin CBAの方がパラコートやジクワットを容易に溶出させることができるのです。

MonoSpin CBA (pKa ≒ 4.8)



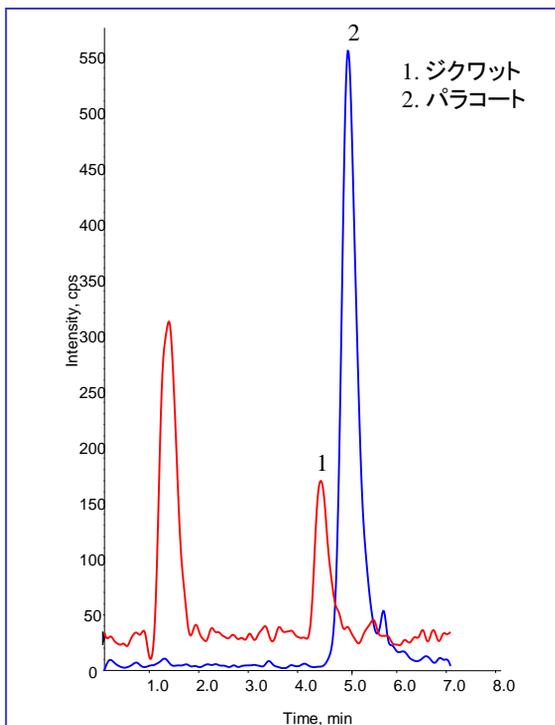
MonoSpin SCX (pKa < 1.0)



ジクワット、パラコートを添加した水道水サンプルのクロマトグラム

MonoSpin CBAを用いて下記プロトコルにて前処理を行い、目標値の1/100にて良好な結果が得られました。アルカリ性の溶液を使う必要がないため、ほとんど分解することなく良好な回収率が得られました。

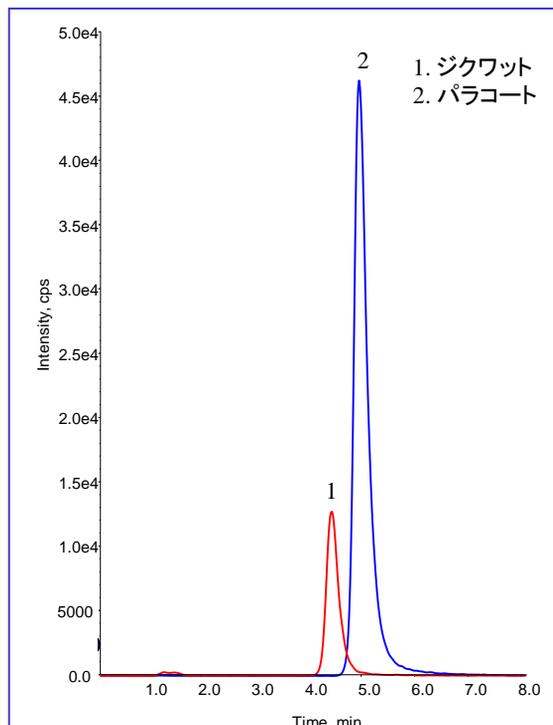
目標値 (5.0 µg/L) の1/100のクロマトグラム
 添加濃度: 0.05 µg/L
 ※MonoSpin CBAで5倍濃縮



回収率と再現性 (N=5)

成分名	回収率	RSD%
ジクワット	96.1%	8.1%
パラコート	97.2%	9.4%

目標値 (5.0 µg/L) のクロマトグラム
 添加濃度: 5.0 µg/L
 ※MonoSpin CBAで5倍濃縮



回収率と再現性 (N=5)

成分名	回収率	RSD%
ジクワット	92.1%	3.7%
パラコート	93.1%	5.0%

前処理工程のプロトコル

あらかじめ準備するもの:

- ① 洗浄溶媒: 10 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0)
- ② 溶出溶媒: ギ酸:アセトニトリル:水=2:60:38
- ③ サンプル: 分析対象水 (必要に応じて、pHを7付近に調整)

MonoSpin CBAに廃液用チューブを取りつける

↓ + ① 洗浄溶媒 200 µL

遠心* 5000 g 2分間

↓ + 精製水 200 µL

遠心* 5000 g 2分間

↓ + ③ サンプル 500 µL × 2回

遠心* 5000 g 2分間

↓

(右上へ)

(左下より)

脱水 遠心 10000 g 2分間

↓

回収用チューブに付け替える

↓ + ② 溶出溶媒 200 µL

遠心 3000 g 5分間

↓

回収された溶液をHPLCシステムにインジェクト

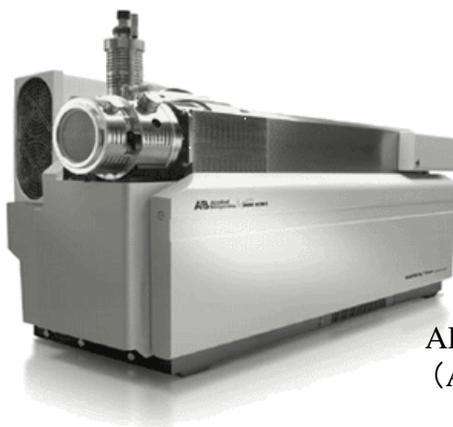
分析装置：LC800



LC800

HPLCカラム

Inertsil WP300 SIL (3 μm, 100×2.1 mm I.D.)
別途お問合せ下さい。



API 4000 QTRAP®
(AB SCIEX社製)

固相抽出カートリッジ：
MonoSpin CBA

MonoSpin CBA	50/pk	Cat.No. 5010-21729
MonoSpin CBA	100/pk	Cat.No. 5010-21730

※ MonoSpinシリーズには検討のためのトライアルキットもあります！

MonoSpin トライアルキット1：薬物、農薬分析に最適です。
(C18, SCX, SAX, TiO 各10個入)
Cat. No. 5010-21740

MonoSpin トライアルキット2：糖鎖や親水性化合物分析に最適です。
(C18, Amide, CBA, NH2 各10個入)
Cat. No. 5010-21741

MonoSpin トライアルキット3：イオン性化合物の分析に最適です。
(SCX, SAX, CBA, NH2 各10個入)
Cat. No. 5010-21742



ジーエルサイエンス株式会社

〒163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1 新宿スクエアタワー 30F
TEL.03-5323-6611 FAX.03-5323-6622

※各試験法は、変更される場合がありますので、分析の前に確認されることをお薦めします。

データに起因し、直接的または間接的に生じたいかなる損害に対しても、当社が責任をおうものではありません。また、記載事項につきましては、予告無しに改訂する場合がありますので、あらかじめご了承ください。

カスタマーサポートセンターでは、ノウハウのご提供と分析に関するフォローを行っております。お困りの際は、カスタマーサポートセンターまでお気軽にお問い合わせください。

カスタマーサポートセンター (土・日・祝除く 9:00-17:00)

☎ 04-2934-1100 ✉ info@glsc.co.jp



【アプリケーションの検索はこちら】

https://www.glsc.co.jp/technique/app/app_search.html