[APPLICATION NOTE]

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

LC/MS/MSを用いたゴルフ場農薬の多成分同時分析法

-ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針排出水に係る標準分析方法（多成分同時分析法）-

目的

ACQUITY UPLC ® /TQDを用い、改定されたゴルフ場農薬の暫定指導指針で指定されている多成分同時分析法の対象化合物について一斉分析メソッドを作成し、定量性を確認する。

ウォーターズソリューション

ACQUITY UPLC

ACQUITY™ TQD

MassLynx™およびTargetLynx™

ACQUITY UPLC HSSカラム

キーワード

ゴルフ場農薬

LC/MS/MS多成分同時分析

はじめに

「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」が改定され、新規に追加された農薬が29種、指針値が改定された農薬が17種、指針値から削除された農薬が2種あります。この中で液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた多成分同時分析法が追加され、対象化合物は新規農薬の他、これまでガスクロマトグラムで測定されている化合物も測定対象となっています。この多成分同時分析法では対象化合物は44化合物であり、1化合物につき2チャンネルモニターすることとなっています。

ACQUITY UPLCは高速・高分離が可能であり、ACQUITY TQDタンデム四重極型質量分析計は高感度かつ高速取り込み、高速極性切り替えが可能なシステムのため、多成分同時分析においても高速・高分離・高感度測定が可能です。

表1.対象化合物と指針値

No.	測定対象成分	指針値(mg/L)
1	Acetamiprid	1.8
2	Azoxystrobin	4.7
3	Bensulide	1
4	Boscalid	1.1
5	Butamifos	0.2
6	Cafenstrole	0.07
7	CafenstroleMetabolite	
8	Clothianidin	2.5
9	Cumyluron	
10	Cyclosulfamuron	0.8
11	Cyproconazole	0.3
12	Diazinon	0.05
13	Difenoconazole	0.3
14	Dithiopyr	0.095
15	Ethoxysulfuron	1
16	Fenitrothion	0.03
17	Flazasulfuron	0.3
18	Flutolanil	2.3
19	HalosulfuronMethyl	2.6
20	Imidacloprid	1.5
21	Iprodione	3
22	Isoprothiolane	2.6
23	Isoxathion	0.08
24	Mecoprop	0.47
25	Mepronil	1
26	Metalaxyl	0.58
27	Oxaziclomefone	0.24
28	Pencycuron	1.4
29	Pendimethalin	1
30	Propiconazole	0.5
31	Propyzamide	0.5
32	Pyributycarb	0.23
33	Siduron	3
34	Simazine	0.03
35	Simeconazole	0.22
36	Tebuconazole	0.77
37	Tebufenozide	0.42
38	Terbucarb	0.2
39	Tetraconazole	0.1
40	Thiamethoxam	0.47
41	Thifluzamide	0.5
42	Triclopyr	0.06
43	Triflumizole	0.5
44	TriflumizoleMetabolite	

分析条件

LC 条件

LC システム: ACQUITY UPLC

分析時間: 14 分

カラム: ACQUITY HSS C_{18}
1.7 µm, 2.1 x 100 mm

カラム温度: 40 ℃

移動相 A: 5 mM酢酸アンモニウム
水溶液

移動相 B: メタノール

流速: 0.4 mL/min

注入量: 5.0 µL

グラジエント:

時間(分)	A%	B%	Curve
0.0	95	5	6
0.7	95	5	6
1.5	70	30	6
8.5	30	70	6
10.5	5	95	6
12.0	95	5	11

MS 条件

MS システム: ACQUITY TQD

イオン化モード: ESI ポジティブ、ネガティブ

分析モード: MRM(2チャンネル/1化合物)

キャピラリー電圧: 0.5 kV(ポジティブ、ネガティブ)

ソース温度: 150 ℃

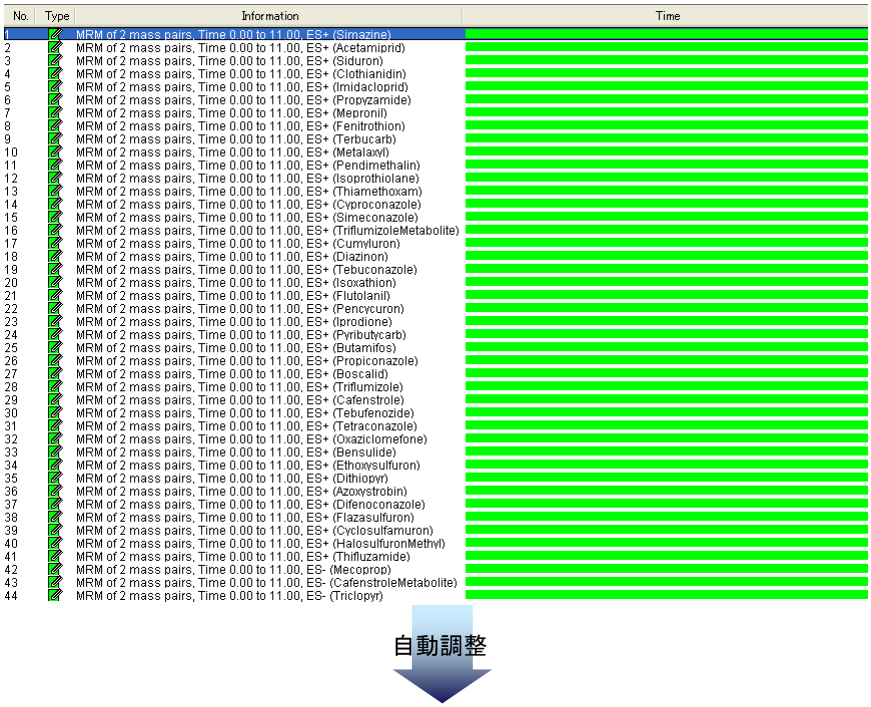
脱溶媒温度: 450 ℃

脱溶媒ガス: 1000 L/hr

コーンガス: 50 L/hr

MS条件

定量分析においては、1ピークあたりのデータポイント数が適正であることが必要となります。多成分同時分析においては、多くのチャンネルをモニターするため、各チャンネルの取り込み時間(Dwell Time)を短くして対応します。さらに成分数が多くなると最速のDwell Timeでモニターしていても1ピークあたりのデータポイント数が不足し、定量性の欠くクロマトグラムとなります。このような場合では、化合物の溶出時間に合わせてモニターする時間を調整することが必要です。
MassLynxは多成分同時測定のメソッドにおいてもDwell Timeを自動調整し、各化合物の溶出時間に合わせてモニター時間を自動調整することができます。



	Compound Name	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	Auto Dwell	Dwell (s)
1	Simazine	202.1595	95.9927	☑	0.041
2	Simazine	202.1595	124.042	☑	0.041

図1.MSメソッド

上段はすべての化合物を分析の全時間モニターしたメソッドを示しています。下段は上段のメソッドを化合物の溶出時間に合わせてモニター時間を自動調整したメソッドを示しています。また、各化合物のDwell Timeも自動調整できるため、モニター時間の自動調整機能と合わせることにより各化合物でのDwell Timeを自動で最大化することができます。

結果と考察

図2は混合標準溶液のMRMクロマトグラムを示しています。高速・高分離が可能なACQUITY UPLCを用いることにより、44成分の同時分析においても分析時間14分（平衡化時間含む）で高感度かつ高分離な測定が可能となります。
表2は検量線および繰り返し再現性を示しています。検量線は0.2～20 ppbの範囲で作成し、各成分ともR^2は0.997以上と良好な直線性を示しています。また、再現性は保持時間でc.v.が0.3％以下、面積値で10％以下であります。

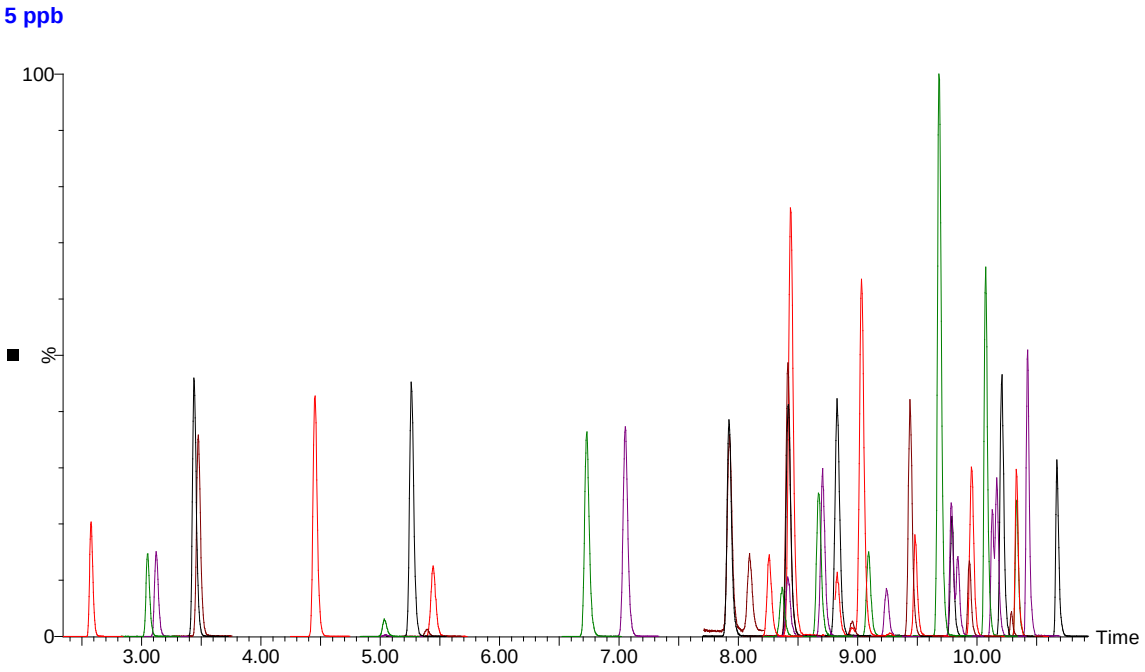


図2.MRMクロマトグラム

表2.測定結果(検量線、保持時間および面積値のc.v.％)

No.	測定対象成分	検量線	c.v.(%)	
		R^2	RT	Area
1	Acetamiprid	1.000	0.24	0.6
2	Azoxystrobin	1.000	0.11	1.3
3	Bensulide	0.999	0.09	2.7
4	Boscalid	0.999	0.10	1.5
5	Butamifos	1.000	0.08	0.5
6	Cafenstrole	0.999	0.10	2.4
7	CafenstroleMetabolit	0.998	0.26	2.6
8	Clothianidin	1.000	0.27	1.5
9	Cumyluron	0.997	0.10	3.3
10	Cyclosulfamuron	0.999	0.19	0.4
11	Cyproconazole	0.999	0.13	2.2
12	Diazinon	0.999	0.05	2.1
13	Difenoconazole	0.999	0.05	1.9
14	Dithiopyr	1.000	0.04	2.6
15	Ethoxysulfuron	1.000	0.21	1.2
16	Fenitrothion	0.999	0.04	2.1
17	Flazasulfuron	1.000	0.16	0.7
18	Flutolanil	0.998	0.15	2.3
19	HalosulfuronMethyl	1.000	0.20	0.7
20	Imidacloprid	1.000	0.18	1.1
21	Iprodione	0.999	0.08	7.6
22	Isoprothiolane	1.000	0.10	1.3
23	Isoxathion	0.998	0.09	1.9
24	Mecoprop	1.000	0.28	2.3
25	Mepronil	0.999	0.11	1.4
26	Metalaxyl	1.000	0.12	0.8
27	Oxaziclomefone	1.000	0.00	3.0
28	Pencycuron	1.000	0.04	2.0
29	Pendimethalin	0.999	0.10	6.5
30	Propiconazole	0.999	0.09	1.3
31	Propyzamide	0.999	0.15	4.4
32	Pyributycarb	0.999	0.04	1.4
33	Siduron	0.999	0.11	0.7
34	Simazine	1.000	0.16	1.4
35	Simeconazole	1.000	0.14	0.4
36	Tebuconazole	0.999	0.05	1.0
37	Tebufenozide	0.999	0.09	0.9
38	Terbucarb	0.999	0.05	2.2
39	Tetraconazole	0.999	0.09	1.5
40	Thiamethoxam	0.999	0.21	1.0
41	Thifluzamide	0.998	0.05	1.2
42	Triclopyr	0.997	0.09	8.9
43	Triflumizole	1.000	0.05	2.2
44	TriflumizoleMetabolit	0.997	0.09	4.7

※ 検量線 ＝ 0.2～20 ppb (0.2、0.5、1、2、5、10、20 ppb)

※ c.v(%) ＝ 2 ppb (n=5)

結論

MassLynxは多成分同時分析のメソッドを容易に作成することが可能であります。

ACQUITY UPLCの高速・高分離なクロマトグラフィと取り込み条件を自動最適化したMS条件により、安定かつ高感度な分析が可能となります。多成分同時分析に適するソフトウェアおよびハードウェアを用いることにより、多くの多成分同時分析法に適用でき、メソッド開発の時間削減や生産性の向上が図られます。

Waters、ACQUITY UPLC および UPLC は Waters Corporation の登録商標です。
MassLynx、TargetLynx および The Science of What's possibleはWaters Corporation の商標です。その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。

©2011年1月 Produced in Japan. 2011020001J PDF_web

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.co.jp
東京本社 〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12第5小池ビル
TEL 03-3471-7191 FAX 03-3471-7118
大阪支社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-10 サムティ新大阪フロントビル 11F
TEL 06-6304-8888 FAX 06-6300-1734
ショールーム 東京 大阪
テクニカルセンター 東京 大阪 名古屋 福岡 静岡