# LC/MS を用いた分析法開発(7)

## ―イオパノ酸―

吉澤 正 清水 明 杉山 寛

### 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農薬分析では 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。

ここでは胆のう造影剤イオパノ酸のLC/MS/MS を用いた水質の分析法を検討したので報告する。イオパノ酸の物性は**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 C18)に通水して，イオパノ酸を抽出する。Oasis MAX を連結し，メタノール 5mL で溶出し，Oasis MAX にイオパノ酸を吸着させる。メタノールで洗浄後，2%ギ酸/アセトン溶液で 2mL まで溶出する。アセトンを気散させ，50%メタノール水溶液で 2mL 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。

### 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）

測定方法の検出下限及び定量下限の測定結果を**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。イオパノ酸はイオン化として ESI(+)では更に高感度で測定できるが，イオパノ酸を含まない実環境試料に既知量のイオパノ酸を添加したところ，正の妨害を受けた。そのため,ここではイオン化法として ESI(－)を用いていた。なお，両試料からイオパノ酸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 25 ng/L レベルで存在するイオパノ酸の検出が可能となった。

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**

LC 機種名：WATERS alliance 2695
カラム：XBridge C18 (2.1 mm×100 mm×3.5 μm)
移動相(注4)： A：メタノール B：0.1%ギ酸
0 → 8.5 分 A：B=70：30
8.5→18.5 分 A：B=99： 1
18.5→25 分 A：B=70：30
流量：0.2 mL/min 8.5 分以降 0.4 mL/min 注入量：10 μL
カラム温度：40 ℃ サンプル室 5 ℃
ニードル洗浄液：メタノール

MS/MS 機種：WATERS Quattro micro API
キャピラリー電圧：3.0 kV
コーン電圧：17.5 V
コリジョン電圧：8 eV
イオン化法：, ESI(-) SRM
デゾルベーションガス：$N_2$ 800 L/hr コーンガス：$N_2$ 50 L/hr
ソース温度：120 ℃ デゾルベーション温度：400 ℃
モニターイオン：ESI(-) 569.7 > 126.8

表１　イオパノ酸の物性

| 分子量 | 沸点*1 (℃) | 融点*2 (℃) | 水溶解度*2 (mg/L) | ヘンリー定数 (atm・m$^3$/mol) | 蒸気圧 (mmHg)*1 | log $P_{ow}$*4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.93 | 497.76 (計算値) | 156 | 340 | 0.455×10$^{-12}$ | 1.46×10-9 (推定値) | 5.78 (計算値) |

*1: Syracuse Research Corporation(SRC),MPBPWIN v1.42 により計算された値
*2: Lide,D.R,(ed),CRC Handbook of Chemistry and Physics 2008 Edition
*3: Syracuse Research Corporation(SRC),HENRYWIN v3.10 により計算された値
*4: Syracuse Research Corporation(SRC),KOWWIN v1.67 により計算された値

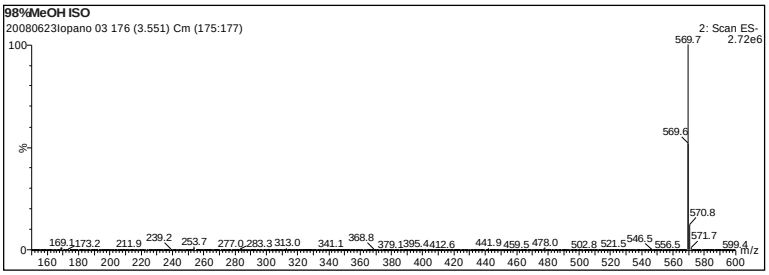


図１　マススペクトル

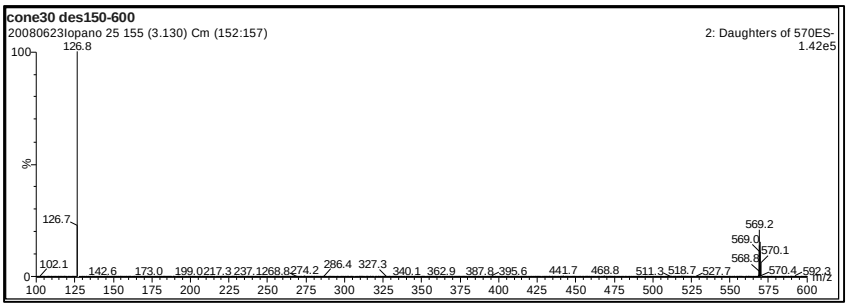


図２　m/z 570（ESI－）の Product ion Scan マススペクトル

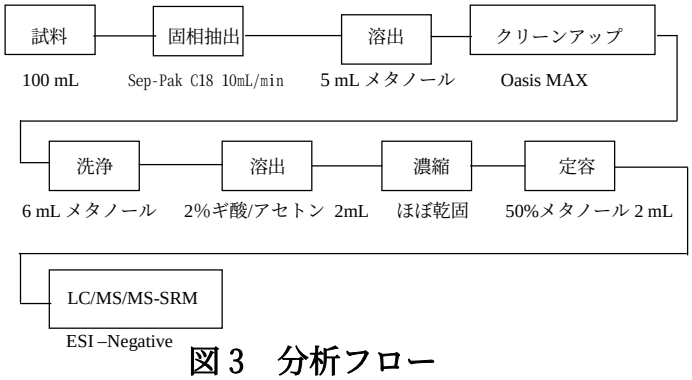


図３　分析フロー

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

| 物質名 | IDL (ng/mL) | 試料量 (L) | 最終液量 (mL) | IDL 試料換算値 (ng/L) |
|---|---|---|---|---|
| イオパノ酸 | 0.35 | 0.10 | 2.0 | 7.0 |

表４ 測定方法の検出下限（MDL）及び定量下限（MQL）

| 物質名 | 試料量 (L) | 最終液量 (mL) | 検出下限値 (ng/L) | 定量下限値 (ng/L) |
|---|---|---|---|---|
| イオパノ酸 | 0.10 | 2.0 | 9.6 | 25 |