

LC/MS による亜鉛ピリチオン錯体分解物の分析

Analysis of Decomposition Products of Zinc-Pyrithione Complex by LC/MS

亜鉛ピリチオン錯体は、有機スズ化合物に代わる船底防汚剤として広く用いられていますが、環境水中では不安定であり、銅イオン等の金属イオンにより亜鉛が置換され易く、更に、光分解や加水分解等の作用を受け易い特性を有しています。近年、魚類への催奇性を示すことが報告されていますが、亜鉛ピリチオン錯体自体の分析が困難であるため、その分解物を分析種とした分析法の開発が検討されています。本報では、LC/MS による分析条件を検討し、海水試料をマトリックスとした前処理法を最適化した結果を紹介します。

亜鉛ピリチオン錯体の分解により、ピリジン-2-オキシド-2-スルホン酸や 2-ピリジンスルホン酸が生成されますが、分解過程の後段の形態である 2-ピリジンスルホン酸を分析種としました(図 1)。また、異性体であり同一の MS トランジションを与える 3-

ピリジンスルホン酸との分離を検討しました。

分析条件を表 1 に示します。分析カラムには、強陰イオン交換カラムを使用しました。溶離液には、炭酸水素アンモニウム水溶液/アセトニトリル混合溶媒を使用し、塩濃度グラジエント溶離により分離を行いました。各標準試料のクロマトグラムを図 2 に示します。この分析条件における定量性を確認した結果を表 2 に示します。2-ピリジンスルホン酸は、5~500 µg/L の濃度範囲において、0.998 の相関係数を有する直線関係が得られ、装置定量下限値は、3.3 µg/L でした。海水中に含まれる主要な夾雑無機陰イオン(塩化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)との分離を確認した結果、臭化物イオンが 3-ピリジンスルホン酸の近傍に溶出することが判りました。

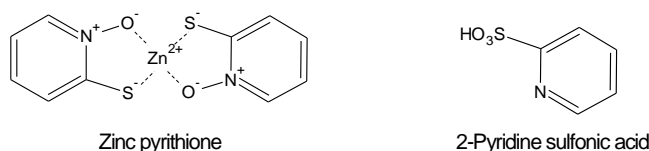


図 1 構造式

表 1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-Anion HS (2.0 mm I.D. × 100 mm, 3.5 µm)
Eluent : A; 5 mmol/L NH ₄ HCO ₃ (pH 8.0) / CH ₃ OH = 80/20
B; 50 mmol/L NH ₄ HCO ₃ (pH 8.0) / CH ₃ OH = 80/20
Gradient : B conc. (0 min) 0 % → (10 min) 40 % → (11 - 13 min) 100 % → (13.1 - 20 min) 100 %
Flow rate : 0.2 mL/min
Column temp. : 20 °C
Injection volume : 1 µL
Instrument : TripleTOF® 5600+ (SCIEX)
Ionization : ESI
Polarity : Negative
m/z : 2-Pyridine sulfonic acid ; 158 / 94 3-Pyridine sulfonic acid ; 158 / 94
Cl ; 35 Br ; 80 HSO ₄ ; 97 NO ₃ ; 62

表 2 検量線の濃度範囲及び再現性

Analytes	Calibration curve		IQL (µg/L)	RSD(%, n=6) (IQL)
	(µg/L)	r ²		
2-Pyridine sulfonic acid	5-500	0.998	3.3	2.4
3-Pyridine sulfonic acid	5-400	0.997	1.1	1.9

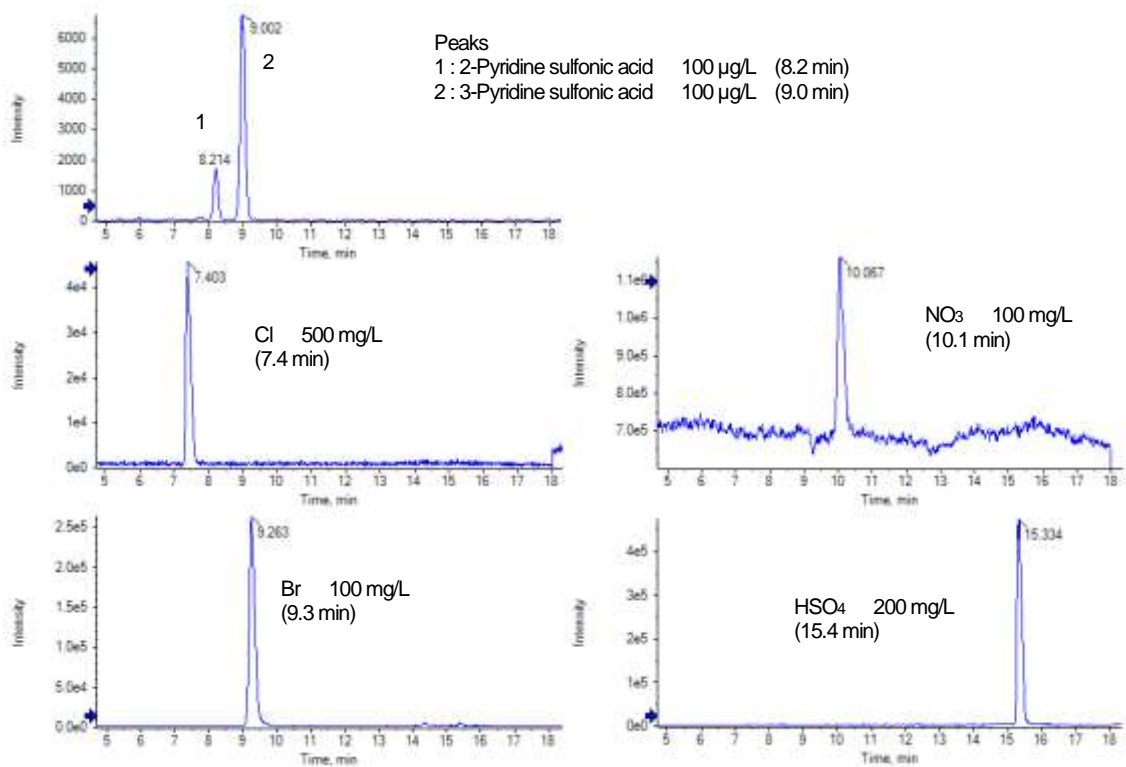


図2 標準試料のクロマトグラム

イオン交換モードでは、試料溶液中の塩濃度が分析種の保持挙動やピーク形状に影響を及ぼします。本分析条件の頑健性を確認するため、希釈のみを行った海水試料に標準物質を添加したモデル試料を調製し、注入量1、2、5 µLにおける希釈率とクロマトグラムへの影響との関係を調べ

た。指標には、2-ピリジンスルホン酸(ピーク 1)の保持時間と理論段数を用いました。結果を図3に示します。注入量を1 µLとし、海水を5倍以上に希釈することで、海水由来の塩成分によるクロマトグラムへの影響が低減できることが判りました。

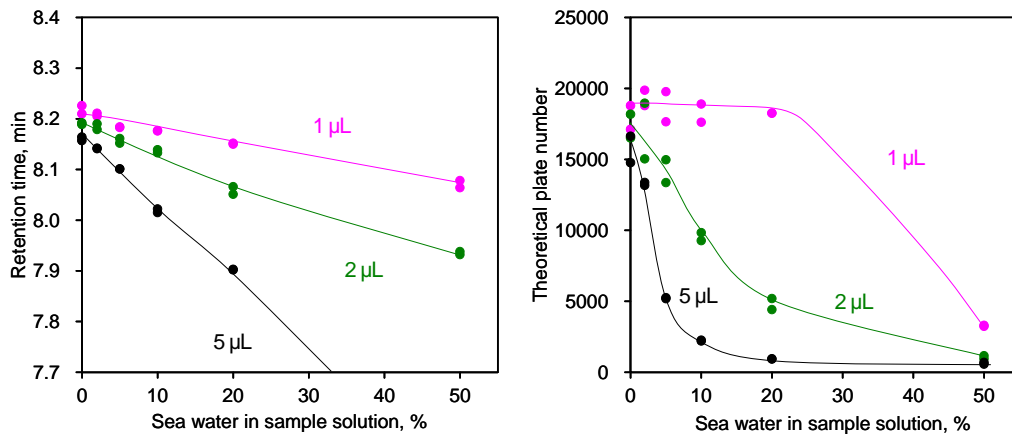


図3 試料組成による溶出時間及び理論段数への影響

横軸は、試料溶液に含まれる海水の割合を表す

海水試料の前処理フローを図4に示します。海水試料中の塩化物イオン濃度が高いため、共沈を防ぐ目的で、純水を用いて10倍に希釈後、銀型陽イオン交換固相カラムによりハロゲンを除去しました。その溶液を、弱陰イオン交換固相カラムを用いて200倍に濃縮したものを測定試料としました。全体での濃縮率は、20倍となります。

この方法を用いて、1 µg/Lの濃度に標準物質を添加した海水試料を測定したクロマトグラムを図5に示します。回収率と再現性を確認した結果を表3に示します。海水への添加回収試験を行った結果、75~92%の回収率が得られ RSD (n=6)は7%以下でした。

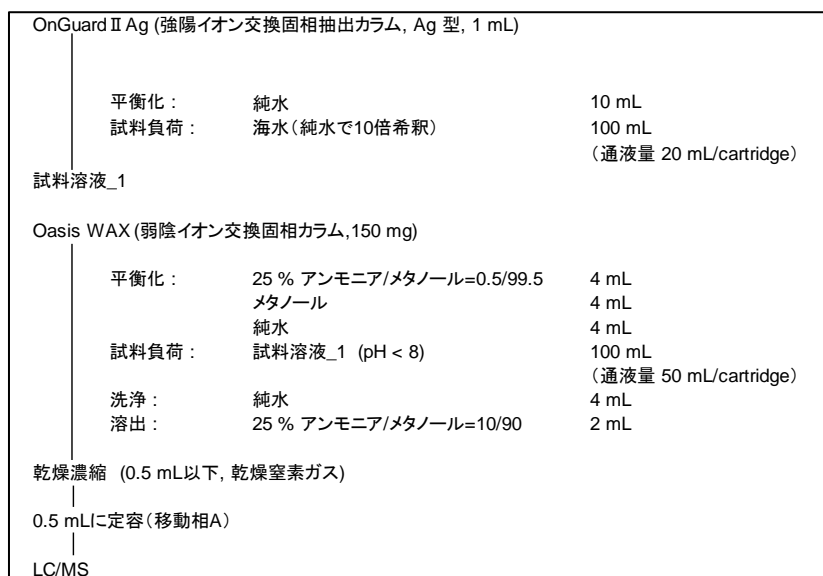


図4 海水試料の前処理フロー

表3 海水試料(添加試料)の回収率

Analyte	Conc. Spiked (µg/L)	Sea water	
		Recovery (%)	RSD (% (n=6))
2-pyridine sulfonic acid	0.5	75	6.4
	1.0	85	4.5
	2.0	92	3.1
3-pyridine sulfonic acid	0.5	77	6.2
	1.0	87	5.4
	2.0	91	2.4

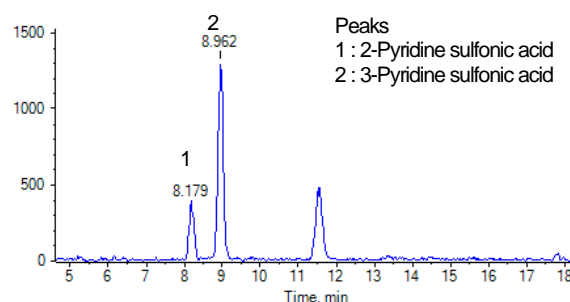


図5 海水試料(1 µg/L 添加)のクロマトグラム

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
特注サイズ ^{*)}	TSKgel SuperIC-Anion HS	3.5 µm	2.0 mm I.D. × 100 mm

*)本製品については担当営業にお問い合わせ下さい。



※ "TSKgel"は日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ "TripleTOF"はAB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。