

Agilent 6470トリプル四重極型 LC/MS を用いた 水道水中のハロ酢酸の高速分析



Key Words: 水道水、ハロ酢酸、LC/MS/MS

<要旨>

平成 24 年 4 月 1 日に水質基準に関するモノクロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA) 及びトリクロロ酢酸 (TCAA) の検査方法の一部改正が告示され、新たに LC/MS 及び LC/MS/MS を用いる試験法が採用されました。その後、厚生労働省令第 29 号に基づき平成 27 年 4 月 1 日から基準値の一部が改正されました。Agilent 6470 LC/MS/MS を用いて測定した新基準値の 1/10 に相当する水道水への添加回収率は DCAA107%、MCAA87%、TCAA113%と良好でした。

1. はじめに

平成 24 年 4 月 1 日に水質基準に関するモノクロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA) 及びトリクロロ酢酸 (TCAA) の検査方法の一部改正が告示され、新たに LC/MS 及び LC/MS/MS を用いる試験法が採用されました。その後、厚生労働省令第 29 号に基づき平成 27 年 4 月 1 日から DCAA 及び TCAA の基準値がそれぞれ 0.03mg/L に変更となり、より高感度な分析装置が必要となりました。湾曲ヘキサポールコロリジョンセルと高エネルギーダイノード等の組み合わせにより高感度化を実現した Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS を用いた検討結果について報告します。

2. 装置及び測定条件

主な分析条件を表 1 に示しました。移動相はメタノール及び 0.2 %ギ酸水溶液を用いたグラジエント分析です。MS はイオン源に ESI を用いた負イオンモードで測定します。水道水に含まれるマトリックス成分を前処理なしで分析するためには、カラムサイズ：内径 4.6 mm x 長さ 150 mm の ODS カラムを用いることが推奨されていますが、マトリックス成分の除去と高速分析を達成するために、HPLC カラムは内径 3 mm x 長さ 150 mm の ODS カラムを用い、0.4 ml/min の流速でグラジエント分析を行いました。

表 1 HPLC 及び MS の分析条件

HPLC									
装置	Agilent 1260 Infinity II LC								
カラム	InertSustain® C18 HP (3.0 x 150 mm, 3 µm)								
移動相	A; 0.2% ギ酸水溶液 B; メタノール								
流速	0.4 ml/min								
グラジエント	<table><thead><tr><th>min</th><th>B%</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.00</td><td>5.0</td></tr><tr><td>9.50</td><td>100.0</td></tr><tr><td>9.60</td><td>5.0</td></tr></tbody></table> Stop time 12.0	min	B%	0.00	5.0	9.50	100.0	9.60	5.0
min	B%								
0.00	5.0								
9.50	100.0								
9.60	5.0								
カラム温度	40°C								
注入量	25 µl								
MS									
装置	Agilent 6470								
スキャン範囲	30 ~500 (m/z)								
極性	Negative								
イオン化	ESI(Jet Stream)								
ネブライザー	N ₂ (50 psi)								
乾燥ガス流量	N ₂ (10L/min)								
乾燥ガス温度	250 °C								
シースガス温度	275 °C								
シースガス流量	N ₂ (6L/min)								
フラグメンタ	50V								
MRM	MCAA m/z 93/35 Collision 8eV DCAA m/z 127/83 Collision 4eV TCAA m/z 161/117 Collision 4eV								



3. 結果および考察

Fig.1 に標準品の MRM クロマトグラム、Fig.2 に検量線をそれぞれ示しました。

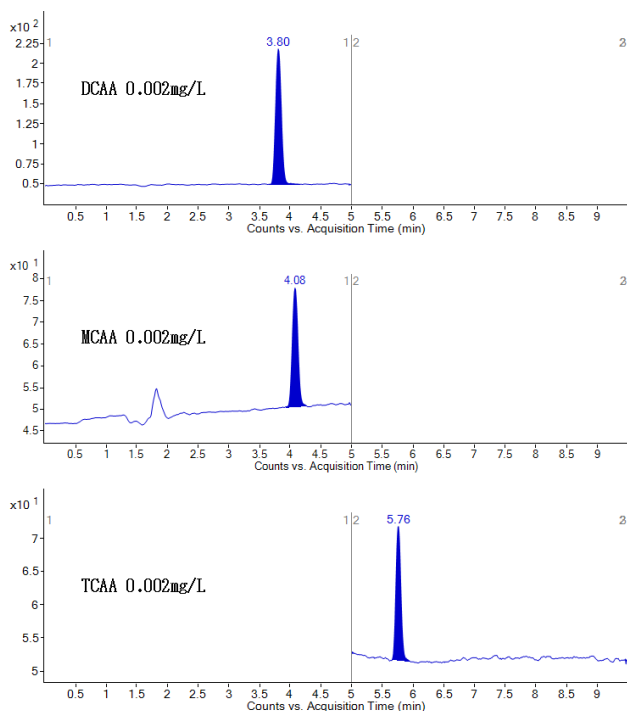


Fig.1 ハロ酢酸標準品のMRMクロマトグラム

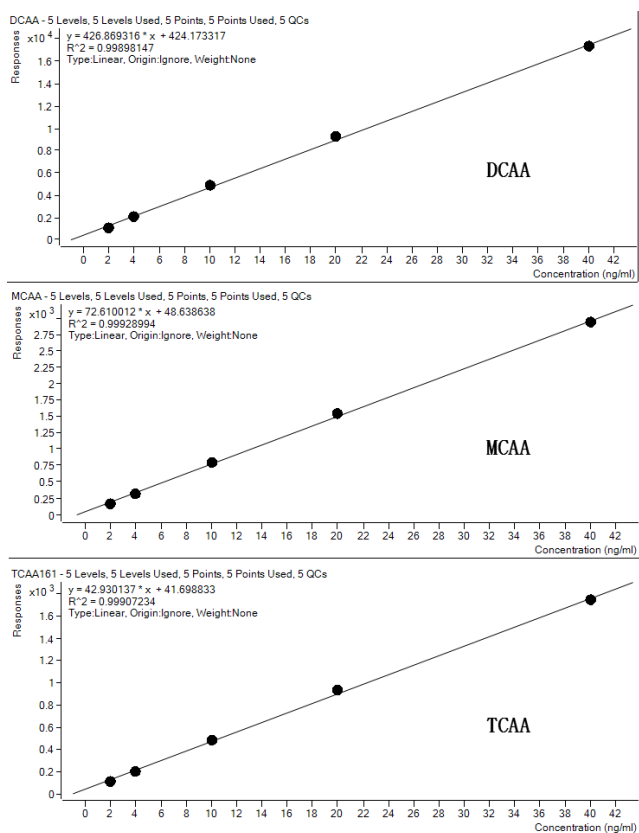


Fig.2 ハロ酢酸標準品の検量線

ハロ酢酸の基準値はそれぞれ MCAA 0.02mg/L, DCAA 0.03mg/L, TCAA 0.03mg/L です。Fig.1 は基準

値の 1/10 付近のクロマトグラムです。また、検量線の濃度範囲は 0.002-0.04 mg/L で、 R^2 はいずれも 0.999 と良好でした。

4. 水道水への添加回収

Fig.3 に水道水及び水道水に標準品を 0.002 mg/L 添加したときの MRM クロマトグラムを示しました。また、表 2 に添加回収率を示しました。添加回収率は DCAA 107%, MCAA 87%及び TCAA 113%と良好でした。

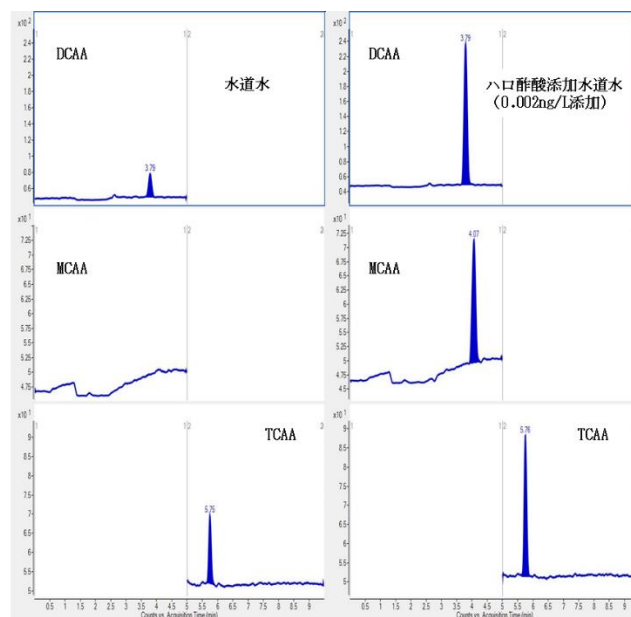


Fig.3 水道水及び標準品添加水道水(0.002mg/L)のMRMクロマトグラム

表 2 2ng/ml 水道水添加回収率 (%)

化合物	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均値	標準偏差	RSD(%)
DCAA	106.4	108.3	108.2	107.2	105.4	107.1	1.2	1.1
MCAA	88.7	86.3	85.7	87.8	87.0	87.1	1.2	1.3
TCAA	116.3	111.1	112.4	113.6	110.8	112.8	2.2	2.0

5. まとめ

Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS と内径 3 mm の ODS カラムを組み合わせたハロ酢酸の高速 LC/MS 分析メソッドを作成し、検量線の直線性、添加回収率について評価しました。その結果、本法は新規基準値の告示法に準拠した分析法として有効な迅速分析法であることがわかりました。

【LC-MS-201712SM-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに

変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp