

Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた 水道水中フェノール類の分析



Authors

京野 完

澤田 浩和

アジレント・テクノロジー 株式会社

要旨

本アプリケーションノートでは、Ultivoトリプル四重極 LC/MS を用いた水道水中のフェノール類 6 種類の一斉分析法を紹介します。

フェノール類の標準検査法は「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成 15 年厚生労働省告示第 261 号)」の中の別表第 29「固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法」として定められています。この検査法に厚生労働省告示第 56 号として「固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法」が追加され、平成 27 年 4 月 1 日から適用となりました。誘導体化が必要なガスクロマトグラフ-質量分析法に比べて、「固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法」は誘導体化が不要で、固相抽出の充填剤から水分を除去するために必要な窒素パージ時間が短いため、前処理に要する時間が短縮できます。なお、基準値はフェノール換算で 0.005 mg/L 以下となっています。

Key words:フェノール類,水道水, Ultivo

分析条件

システム

1260 Infinity II Prime pump (G7104C) 1260 Infinity II Vial Sampler (G7129A) Ultivo Triple Quadrupole LC/MS (G6465BA) MassHunter Data Acquisition C.01.00

分析条件

分析条件を表1および2に示しました。告示法に準じ、ODS系カラムを使用し、水とメタノールのグラジエント溶出法で各成分を分離しました。イオン源には大気圧化学イオン化(APCI)法を用い、負イオンモードで測定しました。測定モードは、選択的イオンモニタリング(SIM)モードで各成分の脱プロトン化分子[M-H]をモニターイオンとしました。

表1 LC/MS分析条件

1-1-14040 LEC 1-110 LEC 1-1-1		
Agilent 1260 Infinity II Prime LC System		
InertSustain C18 (GLサイエンス,2.1mm i.d. x100mm, 3µm)		
A:水 B:メタノール		
0.4mL/min		
5%B(0min)→90%B(8min)→90%(12min)		
40℃		
50μL		
Ultivo Triple Quadrupole LC/MS System		
大気圧化学イオン化(APCI)法		
選択的イオンモニタリング(SIM)		
負イオン		
N₂(300°C at 4L/min)		
N₂(300°C at 4L/min) 60psi		
- ,		
60psi		
60psi 300℃		

表2 SIMモニターイオン

化合物	SIMモニターイオン	
	(m/z)	
フェノール	93.0	
2-クロロフェノール(2-MCP)	127.0	
4-クロロフェノール(4-MCP)	127.0	
2,4-ジクロロフェノール(2,4-DCP)	161.0	
2,6-ジクロロフェノール(2,6-DCP)	161.0	
2,4,6-トリクロロフェノール(2,4,6-TCP)	194.5	

混合標準液

標準品はGLサイエンス社製の「フェノール類6種混合標準液(1mg/mL in MeOH)」を使用しました。所定量秤量後、10%メタノール溶液で適宜希釈し、最終濃度を2, 4, 10, 20および50μg/Lに調製しました。

試料調製

水道水100 mLに対してアスコルビン酸ナトリウムを1-2 mg添加し、脱塩素処理した試料 $50~\mu$ Lを直接LC-MSに供しました。

結果

標準液による感度、直線性および再現性

図1にフェノール類(各 $2 \mu g/L$)のSIMクロマトグラムを示しました。この濃度は基準値の1/10濃度を50倍濃縮した濃度に相当します。フェノール類6成分いずれもS/N>10で検出されることが確認されました。

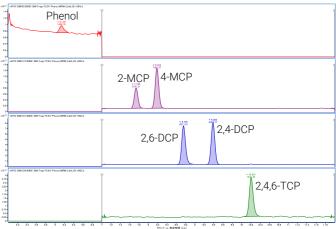
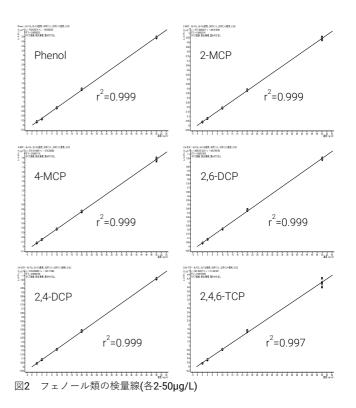


図1 フェノール類(各2 μ g/L)のSIMクロマトグラム

検量線用試料(2, 4, 10, 20および50 μ g/L)をそれぞれ5回繰り返し測定し、得られたSIMクロマトグラムより各成分の検量線を作成しました(図2参照)。いずれの化合物においても決定係数(r^2)は0.997以上と良好な直線性を示しました。



また、図3に検量線用試料(各2µg/L)を5回繰り返し測定して得られたSIMクロマトグラムの重ね書きを示しました。n=5の繰り返し測定により求めた各化合物の併行精度はいずれの化合物・濃度においても8%以内に収まることが確認されました。

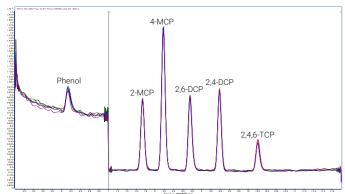


図3 基準値1/10濃度におけるSIMクロマトグラムの重ね描き(各2 μ g/L, n=5)

加えて、各化合物の真度はいずれの濃度においても80-120%以内に収まることが確認されました。

水道水への添加回収

図4および5に脱塩素処理済み水道水および標準品添加水道水(添加濃度4 µg/L)のSIMクロマトグラムを示しました。本手法で測定した結果、各化合物の真度は80-120 %以内に収まり、併行精度は3 %以下となりました(表3参照)。

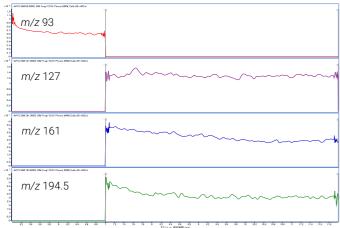


図4 脱塩素処理済み水道水のSIMクロマトグラム

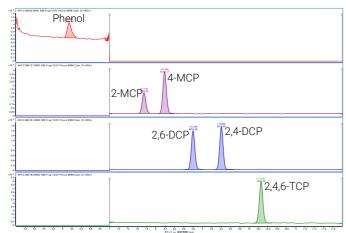


図5 標準品添加水道水(添加濃度4 µg/L)のSIMクロマトグラム

表3 標準品添加(4µg/L)水道水5回測定によるフェノール類の妥当性評価

化合物	平均濃度 (µg/L)	併行精度(%)	真度(%)
Phenol	4.01	1.22	100.1
2-MCP	3.79	1.25	94.8
4-MCP	4.05	1.80	101.3
2,6-DCP	3.78	1.30	94.6
2,4-DCP	4.04	2.33	101.0
2,4,6-TCP	3.42	1.18	85.5

まとめ

Ultivoトリプル四重極LC/MSを用いて、水道水質管理項目のフェノール類の検査法の妥当性評価を行いました。フェノール類6成分いずれも基準値の1/10濃度(50倍濃縮相当)においてS/N>10で検出可能で、濃度範囲2-50 μ g/Lにおいて決定係数(r^2)が0.997以上と良好な直線性を示しました。また、水道水に標準品を添加し、n=5で繰り返し測定した結果、いずれの化合物も真度は80-120%に収まりました。併行精度もいずれも3%以下となり、本手法の妥当性が確保される結果となりました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、 医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。 本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに 変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019 I C-MS-201910KY-001

DE44248.7282638889

