

Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた 浄水処理対応困難物質(ホルムアルデヒド 前駆体)の分析



Authors

滝埜 昌彦

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 を用いた直接注入法による河川水等の環境水中浄水処理対応困難物質(ホルムアルデヒド前駆体)の分析法を紹介します。

平成 24 年 5 月にある浄水場で水道水質基準を上回るホルムアルデヒド (FA) が検出され、そこから配水される 5 市 36 万戸に渡って断水または減水となる水質事故が発生しました。この事故の原因物質は、ある化学メーカーが産廃処理業者に処理を委託した廃液中に高濃度に含まれていたヘキサメチレンテトラミン (HMT) であることが判明しました。この調査結果を基に厚生労働省は、FA を生成しやすく、かつ浄水施設での処理が困難な物質として HMT を含む 7 種類の化合物をリストアップしました。これら化合物の簡便な一斉分析法はほとんど報告されていません。そこで今回、マルチモードカラムを使用した LC-MS/MS 法による迅速な一斉分析を検討したので紹介します。

Key words: 浄水処理対応困難物質, アミン類, Ultivo, ホルムアルデヒド

結果

システム

1260 Infinity II Prime pump (G7104C)
1260 Infinity II Vial Sampler (G7129A)
Ultivo Triple Quadrupole LC/MS (G6465AA)
MassHunter Data Acquisition C.01.00

分析対象

アミンは富士フィルム和光純薬及び東京化成工業製の試薬特級を使用しました。所定量秤量後、超純水(富士フィルム和光純薬)で希釈・調製しました。

分析条件

今回の分析はエレクトロスプレーイオン化法であるAgilent Jet Stream(AJS)をイオン源に用いたトリプル四重極LC/MS法を使用しました。表1及び2に分析条件を示しました。

表1 分析条件

LC	Agilent 1260 Infinity II Prime LC System		
移動相	A:超純水 B:1%酢酸+500 mM酢酸アンモニウム C:アセトニトリル		
カラム	Scherzo SS-C18 (3 μm, 2 mm×150 mm) インタクト株式会社製		
流速	0.2 mL/min		
カラム温度	40 °C		
注入量	40 μL	Time(min)	%B
グラジエント	右図	0	2
分析時間	15分	15	30
			70
MS	Ultivo Triple Quadrupole LC/MS System		
イオン源	Agilent Jet Stream(AJS)		
測定モード	MRM		
乾燥ガス	350 °C 10L/min		
シースガス	400 °C 12 L/min		
ネブライザ圧	50 psi		
キャピラリ電圧	4000 V		
ノズル電圧	0 V		

表2 各化合物のMRM条件

No	アミン	プリカーサー	プロダクト	CE
1	ヘキサメチレンテトラミン(HMT)	141	42	20
2	ジメチルアミノエタノール(DMAE)	90	72	20
3	1,1-ジメチルヒドラジン(DMH)	61	44	20
4	トリメチルアミン(TMA)	60	44	25
5	N,N-ジメチルエチルアミン(DMEA)	74	46	15
6	テトラメチルエチレンジアミン(TMED)	117	72	15
7	N,N-ジメチルアニリン(DMAN)	122	107	20

CE:コリジョンエネルギー(eV)

試料調製

分析対象試料は大都市(A)及び地方都市(B,C)の河川水から採取しAgilent製 シリンジフィルター(0.45 μm)でろ過し、ろ液を直接LC-MSに供しました。

MRM条件の最適化

今回測定対象としたアミンはAJSイオン源を使用することで全てプロトン化分子イオン:(M+H)⁺がベースピークとして観察されました。そこで、(M+H)⁺をプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを測定することで最適なプロダクトイオン及びコリジョンエネルギーを表2の通り設定しました。各アミンのプロダクトイオンスペクトルは図1に示しました。

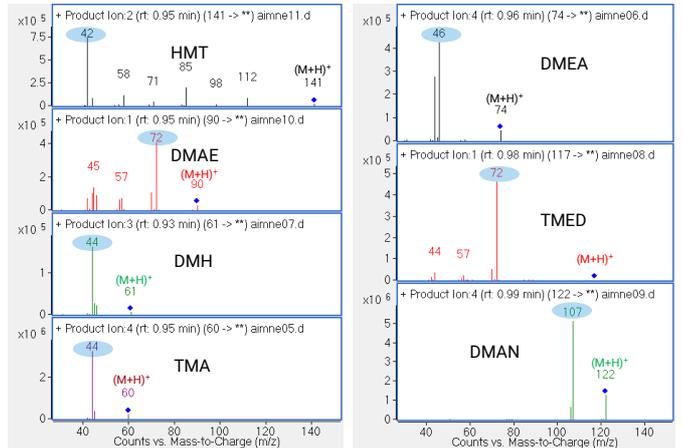


図1 各アミンのプロダクトイオンスペクトル

分離条件の最適化

アミン類の分離は、両性イオン型官能基を有したHILICカラム及びODSにアニオン、カチオン官能基を有したマルチモードカラムを使用して検討しました。その結果、マルチモードカラムを使用し、表1に示した3液混合によるグラジエントモードを用いることで、全てのアミンを良好なピーク形状で測定する事が可能でした(図2参照)。

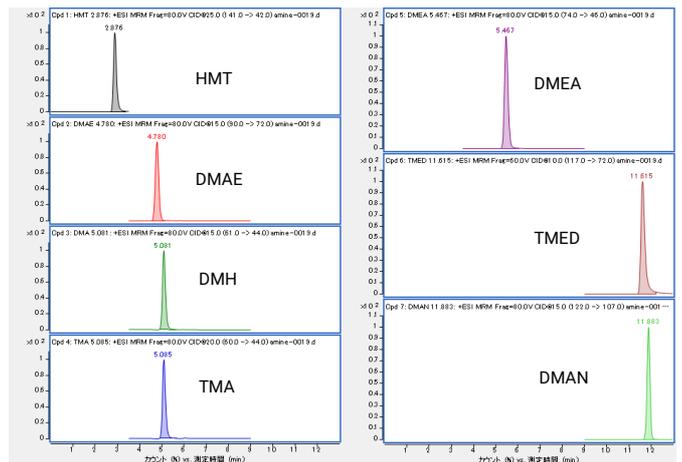


図2 各アミンのMRMクロマトグラム

標準液による感度, 直線性

アミン混合標準液を用いて感度, 直線性の確認を行いました。結果は図3にMRMクロマトグラム, 図4に検量線及び表3に検出限界を示しました。

各アミンの感度は化合物により大きく異なりS/N=3を検出限界とした場合, 各アミンの検出限界は0.00004~0.25 μg/Lでした。いずれのアミンも図4に示した濃度範囲で決定係数(r²)は0.999以上と良好な直線性を示しました。

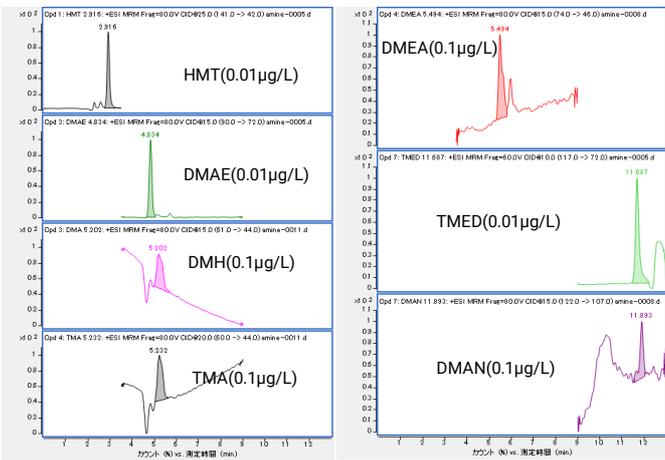


図3 各アミンの検出限界付近のMRMクロマトグラム

表4 各アミンの検出限界及び添加回収率

No	アミン	S/N	検出限界(µg/L)	河川水(n=5,RSD) ^{*5}		
				(A)	(B)	(C)
1	ヘキサメチレンテトラミン(HMT)	45 ^{*1}	0.00007	93(3.5)	89(2.4)	91(2.7)
2	ジメチルアミノエタノール(DMAE)	240 ^{*2}	0.00013	91(3.2)	88(2.7)	95(1.7)
3	1,1-ジメチルヒドラジン(DMH)	12 ^{*4}	0.25000	95(4.1)	85(4.2)	93(3.2)
4	トリメチルアミン(TMA)	36 ^{*4}	0.08333	93(2.1)	83(1.9)	88(2.9)
5	N,N-ジメチルエチルアミン(DMEA)	27 ^{*3}	0.01111	89(3.3)	90(3.2)	91(3.4)
6	テトラメチルエチレンジアミン(TMED)	71 ^{*1}	0.00004	93(2.7)	83(2.7)	87(1.8)
7	N,N-ジメチルアニリン(DMAN)	12 ^{*3}	0.02500	94(1.9)	88(2.7)	89(3.1)

*1:0.001 µg/L, *2:0.01 µg/L, *3:0.1 µg/L, *4:1 µg/L

*5:添加濃度:0.1,1 and 10 µg/L

まとめ

トリプル四重極LC-MSを用いることでアミン類の高感度分析が可能となり、ろ過のみの簡便な前処理で河川水中アミン類の分析が可能でした。今回確立した分析法によるアミン類の検出限界は0.00004~0.25 µg/Lでした。また、アミン類の直線性は決定係数(r^2)で0.999以上と良好でした。3都市の河川水による添加回収率は83~95%でした。

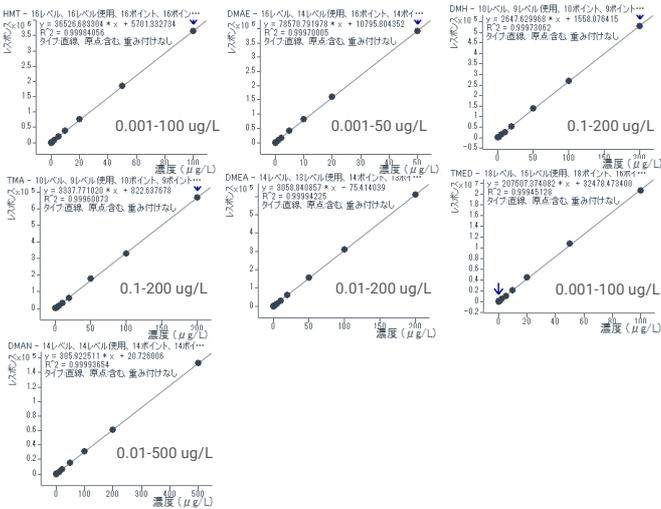


図4 各アミンの検量線

河川水の分析

今回確立した方法で3市の河川水を測定した結果、いずれの河川水においても対象となるアミン類は検出されませんでした。そこでこれらの試料を用いてアミン標準液を10,1及び0.1 µg/L相当添加して添加回収率の確認を行いました。結果のMRMクロマトグラム及び添加回収率を図5及び表3に示しました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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いません。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

LC-MS-201910TK-001

DE44321.691412037

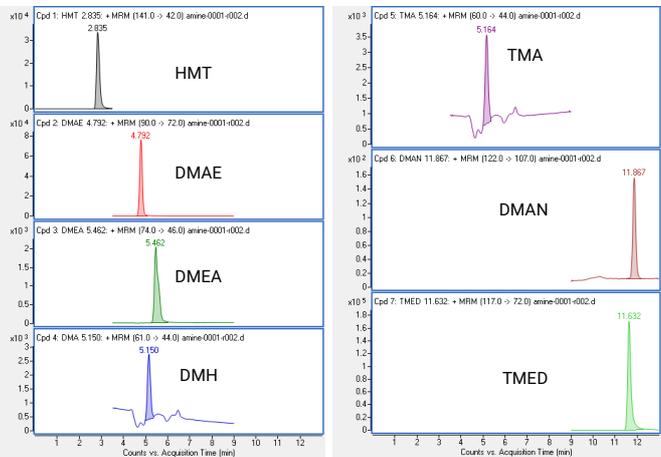


図5 河川水(A)中各アミンのMRMクロマトグラム (濃度: 10 µg/L)