

アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた水道水中の ハロ酢酸類 9 種の一斉分析



Authors

安田 恭子

澤田 浩和

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

平成 24 年 4 月 1 日に水質基準値に関するモノクロ酢酸 (MCAA)、ジクロ酢酸 (DCAA)、およびトリクロ酢酸 (TCAA) の検査方法の一部改正が告知され、LC/MS および LC/MS/MS を用いる試験法が採用されました。また要件等項目として 6 種のハロ酢酸類モノプロ酢酸 (MBAA)、ジプロ酢酸 (DBAA)、トリプロ酢酸 (TBAA)、プロクロ酢酸 (BCAA)、ジプロクロ酢酸 (DBCAA)、プロジクロ酢酸 (BDCAA) が挙げられています。このアプリケーションノートでは、アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いて水道水中のハロ酢酸類 9 種の一斉分析を行いました。その結果、9 種すべてのハロ酢酸類が 0.001 mg/L 濃度で検出可能であり、添加回収試験結果もおおむね良好でした。

目的

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) およびトリクロロ酢酸 (TCAA) の検査方法の一部改正が告示され、新たにLC/MSおよびLC/MS/MSを用いる試験法が採用されました。そのうち、厚生労働省令第29号に基づき平成27年4月1日からDCAAとTCAAの基準値がそれぞれ0.03 mg/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。また要件等項目として6種のハロ酢酸類モノプロモ酢酸 (MBAA)、ジプロモ酢酸 (DBAA)、トリプロモ酢酸 (TBAA)、プロモクロロ酢酸 (BCAA)、ジプロモクロロ酢酸 (DBCAA)、プロモジクロロ酢酸 (BDCAA) が挙げられています。なお、これら6種のハロ酢酸類については基準値の設定はされていません。

従来装置と同等の性能と正確さを、非常にコンパクトなサイズで実現したUltivoトリプル四重極LC/MSを用いたハロ酢酸類9種の一斉分析検討結果について報告します。

分析条件

使用した機器一覧を表1に、また主な分析条件を表2に、MRM条件を表3に示しました。移動相はメタノールおよび0.2%ギ酸水溶液を用いたグラジエント分析系です。MSはイオン源にESIを用いた負イオンモードで測定しました。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 × 長さ150 mmのODSカラムを用いることを推奨されていますが、マトリックス成分の除去と高速化を達成するために、HPLCカラムは内径3 mm × 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 機器一覧

型番	装置名
Ultivo	トリプル四重極MS検出器
G7104C	1260 Infinity II フレキシブルポンプ
G7167A	1260 Infinity II マルチサンブラ
G7116A	1260 Infinity II マルチカラムサーモスタット

表2 分析条件

パラメータ	値
乾燥ガス	N ₂ , 250 °C, 10 L/min
シースガス	N ₂ , 325 °C, 10 L/min
極性	ネガティブ
イオンソース	AJS (Agilent Jet Stream, ESI)
ネブライザ	N ₂ , 50 psi
ノズル電圧	0 V
キャピラリ電圧	2000 V

カラム	InertSustain C18-HP, 3.0×150mm, 3μm, 5020-14425		
移動相	A : 0.2 % ギ酸水溶液、B : メタノール		
流速・流速	Time (min)	B (%)	Flow rate (mL/min)
	0.0	5	0.4
	10.0	50	0.4
	10.1	100	0.8
	15.0	100	0.8
	15.1	5	0.8
	22	5	0.8
22.1	5	0.4	
カラム温度	40 °C		
注入量	30 μL		

表3 MRM条件

化合物名	フラグメンタ電圧 (V)	MRM (m/z)	コリジョンエネルギー (eV)
MCAA	60	93.0 → 35.0	6
DCAA	50	127.0 → 83.0	6
TCAA	50	117.0 → 35.0	8
MBAA	50	136.9 → 78.9	6
DBAA	55	216.8 → 173.0	6
TBAA	60	251.0 → 78.9	12
BCAA	50	172.9 → 128.7	6
DBCAA	55	205.0 → 78.9	10
BDCAA	50	162.8 → 80.8	6

結果および考察

ハロ酢酸類の基準値はそれぞれ、MCAA 0.02 mg/L、DCAA 0.03 mg/L、およびTCAA 0.03 mg/Lです。図1は基準値の1/20濃度付近である、0.001 mg/Lのクロマトグラムです。すべての化合物が問題なく検出できていることが示されました。

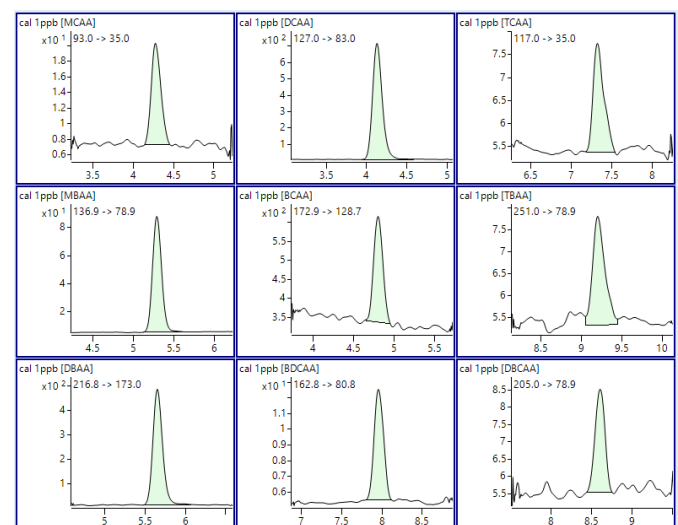


図1 ハロ酢酸標準品のMRMクロマトグラム。濃度はクロロ酢酸類基準値の1/20濃度付近である0.001 mg/L

図2には検量線データを示しました。測定濃度は、0.001、0.002、0.005、および 0.01 mg/Lです。図2に示すように、9種すべてのハロ酢酸類で決定係数 R^2 が 0.999 以上を示す良好な検量線が作成できました。また正確度はすべてのポイントで84.0~109.8%の範囲内でした。

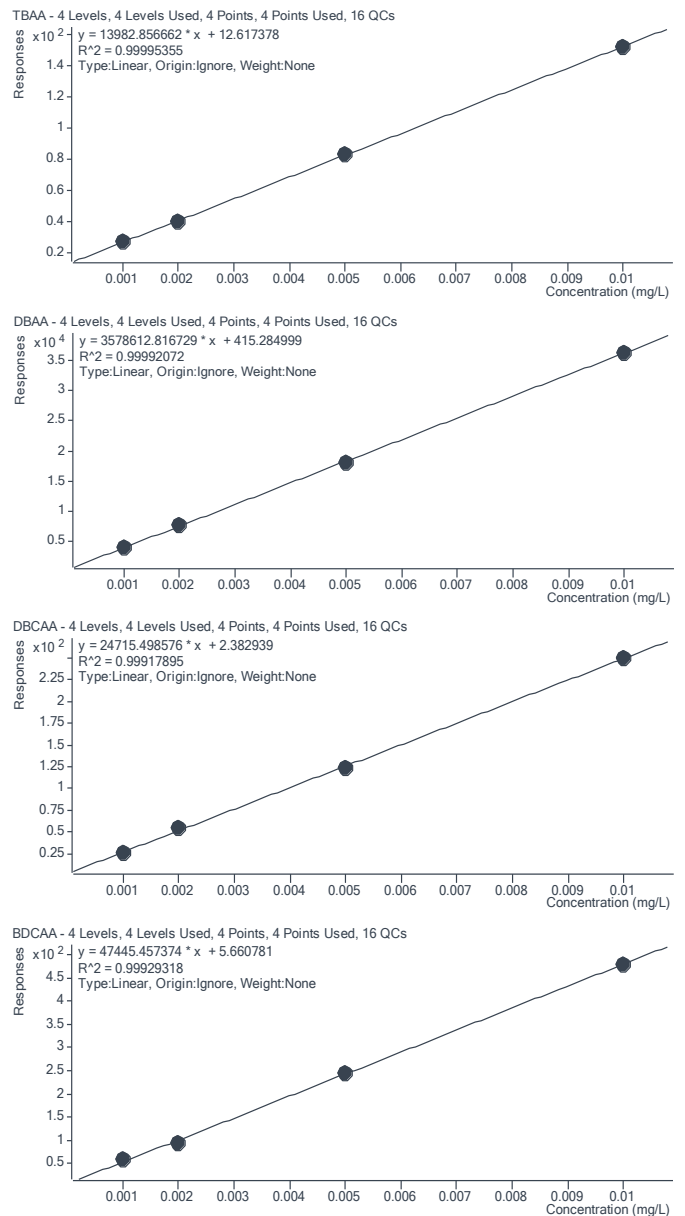
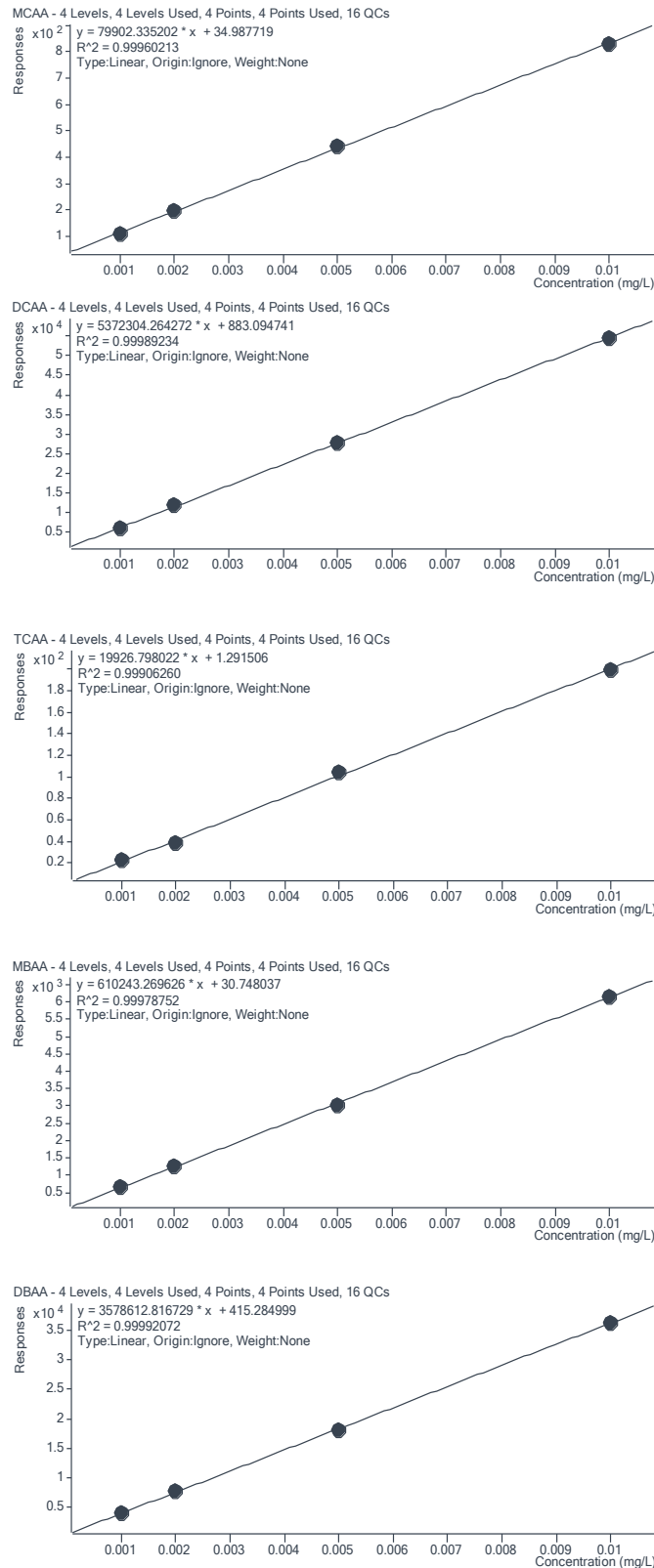


図2 ハロ酢酸標準品9種の検量線

次に水道水への添加回収試験を行いました。図3は、標準品と水道水に標準品を 0.002 mg/L添加した時のMRMクロマトグラムを示しました。

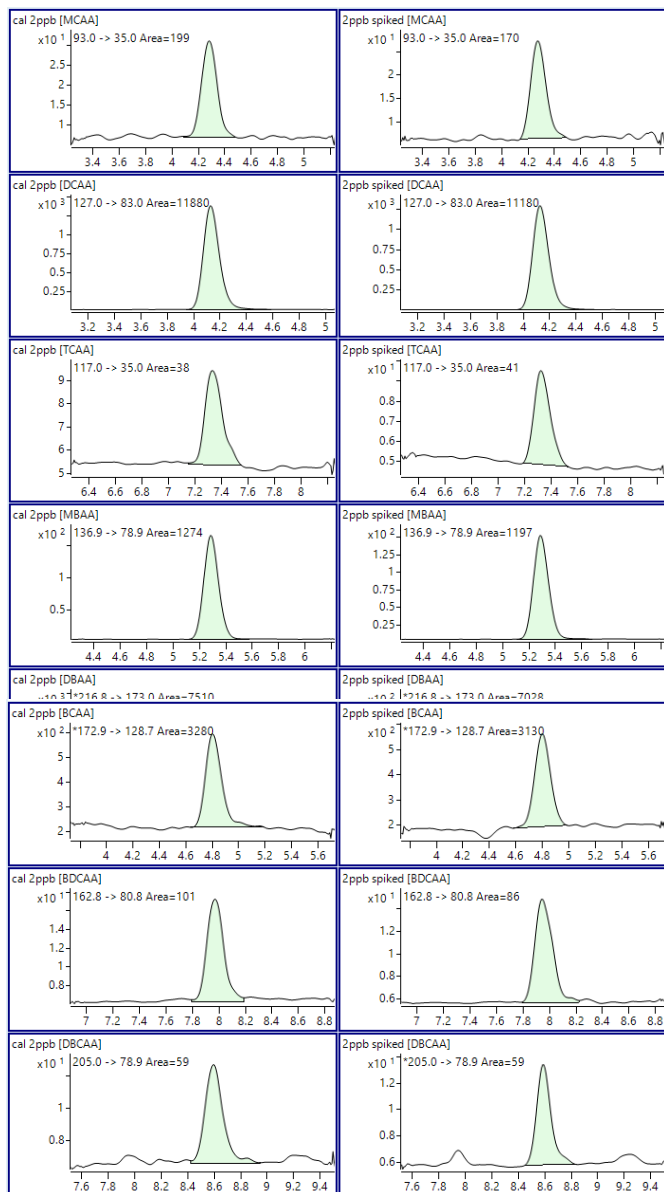


図3 標準品 (左) 及び0.002mg/L標準品添加水道水 (右) のMRMクロマトグラム

標準品と添加試料それぞれ5回繰り返し測定を行い、回収率を求めました (表3)。9種すべてのハロ酢酸類回収率は80~120%の範囲以内で収まることが分かりました。

化合物名	計算濃度 (mg/L)					平均値	%RSD	回収率 (%)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5			
MCAA	0.00194	0.00186	0.00169	0.00170	0.00194	0.00183	6.733	91.5
DCAA	0.00189	0.00188	0.00192	0.00192	0.00193	0.00191	1.130	95.3
TCAA	0.00195	0.00195	0.00198	0.00181	0.00187	0.00191	3.598	95.6
MBAA	0.00180	0.00185	0.00191	0.00189	0.00185	0.00186	2.280	93.0
DBAA	0.00171	0.00178	0.00185	0.00181	0.00177	0.00178	2.833	89.2
TBAA	0.00182	0.00172	0.00173	0.00170	0.00174	0.00174	2.655	87.0
BCAA	0.00183	0.00189	0.00193	0.00211	0.00193	0.00194	5.395	97.0
DBCAA	0.00191	0.00208	0.00196	0.00198	0.00173	0.00193	6.692	96.7
BDCAA	0.00169	0.00190	0.00191	0.00193	0.00175	0.00184	5.928	91.8

表3 添加回収試験結果

まとめ

アジレントUltivoトリプル四重極LC/MSを用いて、告示法にある3種のハロ酢酸類と、要検討項目にある6種のハロ酢酸類の一斉分析を行いました。その結果、感度、直線性、回収率が良好な結果が得られ、本報はハロ酢酸類分析法として有効な分析法であることがわかりました。

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. 2020
 Printed in Japan, Dec. 28, 2020

LC-MS-202012YD-001

DE44180.8854861111