

Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS を 使用した水道水中の抱水クロラルの 妥当性評価

著者

滝埜昌彦

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、Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS (LC/TQ) を使用した水道水中の抱水クロラル分析の妥当性評価について紹介します。

抱水クロラルは、原水を塩素消毒する際に塩素と天然有機物が反応してできる副生成物のひとつであり、水道法に基づく水質管理目標設定項目として目標値 0.02 mg/L 以下（暫定）が定められています。水道水中の抱水クロラルの標準検査法（通知法）は溶媒抽出-GC/MS 法が採用されています。一方で近年、簡便な測定法として直接導入-LC/TQ 法が、水道水質検査における標準検査法として多く採用されています。そこで本研究では、LC/TQ のイオン化法として一般的に用いられるエレクトロスプレーイオン化（ESI）法を用いた、直接導入-LC/TQ 法による水道水中の抱水クロラルの測定法について妥当性評価を行いました。

はじめに

抱水クロラールは、消毒副生成物のひとつであり、通知法とし溶媒抽出-GC/MS 法が採用されています。一方で、抱水クロラールの簡便な測定法としてエレクトロスプレーイオン化（ESI）法を用いた直接導入-LC/TQ 法が報告されています¹⁾。そこで本アプリケーションノートでは、Agilent 6475 LC/MS システムを用いた直接注入-LC/TQ による水道水中の抱水クロラールの測定法について妥当性評価を行いました。

測定システム

- Agilent 1290 Infinity III LC システム
 - G7120A ハイスピードポンプ
 - G7167B マルチサンブラ
 - G7116B マルチカラムサーモスタット
- Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS

試薬、標準液試料調製

妥当性評価に用いた標準液は富士フィルム和光純薬（株）製抱水クロラール標準液（1000 mg/L）を使用しました。チオ硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬（株）製の特級を使用し、ギ酸、メタノール、アセトニトリルおよび超純水は LC/MS 用を使用しました。

検量線用標準液として 1000 mg/L の標準液を使用し、メタノールで希釈して 1、2、5、10、20、50、100、および 200 µg/L の標準液を調製しました。検量線は 1、2、5、10、20、および 50 µg/L の濃度で作成しました。水道水は八王子の水道水を使用しましたが、塩素除去のため、チオ硫酸ナトリウムの 0.3 % 水溶液を水道水 1 L に対して 1 mL 添加しました。さらに、10 % 相当のメタノールを添加してチオ硫酸水道水を調製しました。

チオ硫酸水道水添加試料 1（添加濃度：2 µg/L）、2（添加濃度：20 µg/L）は上記標準液 200 および 20 µg/L をチオ硫酸水道水で 10 倍希釈することで調製しました。

分析条件

主な分析条件を表 1 に示します。

LC の分離には 0.1 % ギ酸とアセトニトリルを移動相としたグラジエント条件を使用しました。

イオン化法には ESI 法を使用し、負イオンモードで測定しました。

表 1. 分析条件結果

LC	Agilent 1260 Infinity III Prime LC System
カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD (2.1 mm × 100 mm, 1.8 µm P/N : 959758-902)
流速	0.3 mL/min
移動相	A : 0.1 % ギ酸水溶液 B : アセトニトリル
グラジエント	5 %B--- (7 min) ---40 %B--- (1 min) ---100 %B
カラム温度	40 °C
注入量	10 µL
MS	Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS
イオン源	Agilent Jet Stream (AJS) 負イオンモード
乾燥ガス	200 °C 10 L/min
シースガス	300 °C 12 L/min
ネブライザ圧	50 psi
キャピラリ電圧	3000 V
フラグメンタ電圧	100 V
ノズル電圧	0 V
MRM トランジション	プリカーサーイオン : m/z = 209 プロダクトイオン : m/z = 45,191 コリジョンエネルギー : 12 eV/2 eV

結果

標準液での測定

ESI 法による多重反応モニタリング (Multiple Reaction Monitoring : MRM) 法の条件検討のため、標準液を使用して Scan モードおよびプロダクトイオン Scan モードによる測定を行いました。結果は図 1 に示します。Scan モードによるマススペクトル (A) は負イオンモードで移動相に使用したギ酸が付加したギ酸イオン付加分子 ($M+HCOO$)⁻ がベースピークイオンとして観察され、顕著なフラグメントイオンは観察されませんでした。従って、このイオンをプリカーサーイオンとしたプロダクトイオン Scan 測定を行いました。主プロダクトイオンは脱水イオン ($m/z = 191$) とギ酸イオン ($m/z = 45$) でした。これらの結果から MRM 条件は表 1 の通りとしました。

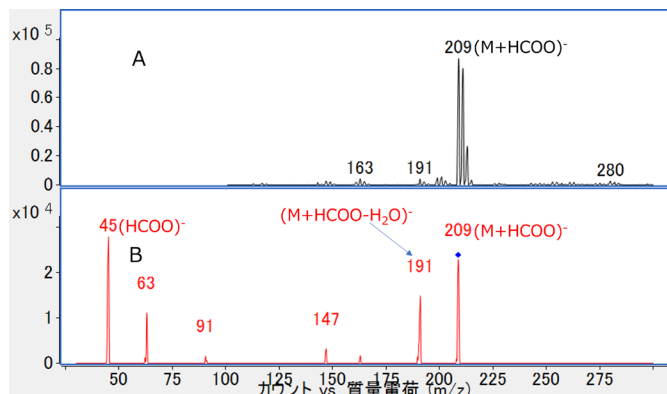


図 1. 抱水クロラルのマススペクトル
A：マススペクトル B：プロダクトイオンスペクトル

妥当性評価

感度

検量線用標準液の MRM クロマトグラムは図 2 に示しましたが、2 μ g/L においても定量イオン、確認イオン共に S/N>10 で検出可能でした。

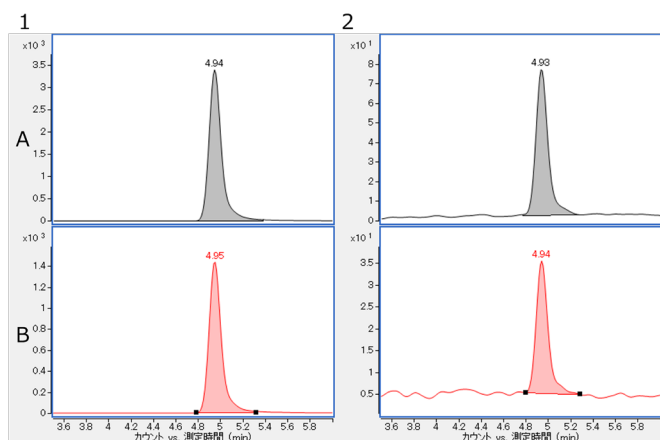


図 2. 抱水クロラル標準液の MRM クロマトグラム
濃度 1: 20 μ g/L 2: 2 μ g/L
A：定量イオン ($m/z = 209>45$) B：確認イオン ($m/z = 209>191$)

直線性

直線性は 2 ~ 50 μ g/L 標準液を測定して検量線を作成しましたが、図 3 に示した通り、検量線の相関係数は 0.999 以上と良好でした。

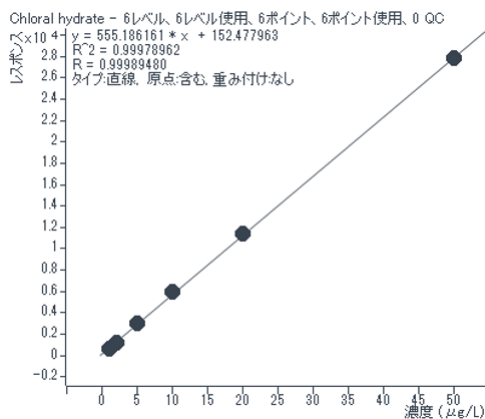


図 3. 抱水クロラルの検量線

チオ硫酸水道水による真度および併行精度

今回確立した分析法によるチオ硫酸水道水およびチオ硫酸水道水添加試料の MRM クロマトグラムは図 4 に示しましたが、測定したチオ硫酸水道水から抱水クロラルが 2 μ g/L 程度検出されたことから選択性の評価はできませんでした。チオ硫酸水道水およびチオ硫酸水道水添加試料の真度および併行精度は表 2 に示しました。

結果は両添加濃度共に真度は 997 ~ 106 %、併行精度は相対標準偏差で 0.25~1.65 % と良好でした。

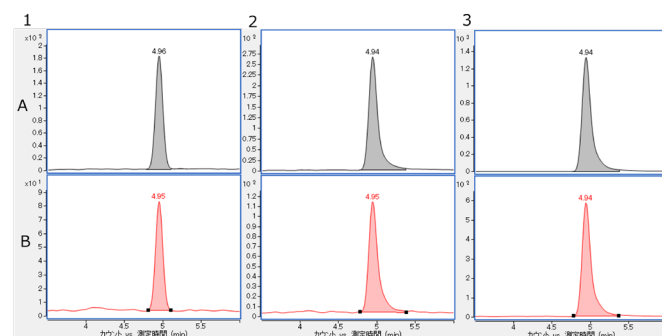


図 4. チオ硫酸水道水および添加試料の MRM クロマトグラム
A：定量イオン B：確認イオン
1：チオ硫酸水道水
2：チオ硫酸水道水添加試料 (添加濃度：2 μ g/L)
3：チオ硫酸水道水添加試料 (添加濃度：20 μ g/L)

表 2. チオ硫酸水道水およびチオ硫酸水道水添加試料の真度および併行精度

	抱水クロラル						
	保持時間	面積	濃度	真度	ブランクを差し引いた値		比率
					濃度	真度	
1 ug/L	4.93	611	0.83	83			38
2 ug/L	4.94	1200	1.89	94			43
5 ug/L	4.94	2967	5.07	101			42
10 ug/L	4.94	5951	10.45	104			44
20 ug/L	4.94	11382	20.23	101			42
50 ug/L	4.94	27813	49.82	100			42
チオ硫酸水道水	4.96	1207	1.90				44
チオ硫酸水道水	4.93	1199	1.89				44
チオ硫酸水道水	4.94	1227	1.93				42
チオ硫酸水道水	4.94	1243	1.96				44
チオ硫酸水道水	4.94	1208	1.90				43
併行精度 (RSD)	0.17	1.45	1.65				2.06
チオ硫酸水道水添加試料 1	4.94	2303	3.87	194	1.97	99	42
チオ硫酸水道水添加試料 1	4.94	2327	3.92	196	2.03	102	41
チオ硫酸水道水添加試料 1	4.94	2302	3.87	194	1.94	97	44
チオ硫酸水道水添加試料 1	4.94	2333	3.93	196	1.96	98	43
チオ硫酸水道水添加試料 1	4.94	2306	3.88	194	1.98	99	43
併行精度 (RSD)	0.00	0.64	0.68	0.68	1.73	1.73	2.64
チオ硫酸水道水添加試料 2	4.94	11824	21.02	105			43
チオ硫酸水道水添加試料 2	4.94	11875	21.11	106			43
チオ硫酸水道水添加試料 2	4.94	11832	21.04	105			42
チオ硫酸水道水添加試料 2	4.94	11840	21.05	105			44
チオ硫酸水道水添加試料 2	4.94	11892	21.15	106			42
併行精度 (RSD)	0.00	0.25	0.25	0.25			1.24
1 ug/L	4.94	623	0.85	85			39
2 ug/L	4.94	1202	1.89	95			45
5 ug/L	4.94	2953	5.05	101			43
10 ug/L	4.94	5816	10.20	102			43
20 ug/L	4.94	11251	19.99	100			43
50 ug/L	4.94	28205	50.53	101			41

まとめ

今回、抱水クロラールの直接注入-LC/TQ 法を確立し妥当性評価を行いました。標準液での検出限界は 2 μ g/L 以下であり、直線性は検量線の相関係数が 0.999 以上でした。チオ硫酸水道水による真度は 997 ~ 106 %、併行精度は相対標準偏差で 0.25~1.65 % と良好な結果でした。

以上の結果から、Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS システムを使用した直接注入-LC/TQ 法が抱水クロラール分析法として妥当であると考えられます。

参考文献

- 1) ギ酸付加イオンを用いた液体クロマトグラフィー / エレクトロスプレーイオン化タンデム質量分析による水道水中の抱水クロラールの測定
水道協会雑誌 92(8), 20-30, 2024

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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。

DE-006371

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, May 15, 2025
5994-8392JAJP