

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

著者

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。また要検討項目として 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 (DBC AA)、プロモジクロロ酢酸 (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 1 $\mu\text{g/L}$ 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。

測定システム

Agilent 1260 Infinity II LC システム
 G7104C フレキシブルポンプ
 G7167B マルチサンプラ
 G7116B マルチカラムサーモスタット
 Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS

試料調製

標準物質混合溶液はハロ酢酸混合標準原液 II (9 種) (関東化学) を用いました。100 µg/L までメタノールで希釈した後、超純水で 1、2、5、および 10 µg/L まで希釈しました。

添加回収試験に使用したハロ酢酸類の濃度は 2 µg/L です。

分析条件

分析条件を表 1 に、MRM 条件を表 2 に示しました。移動相はメタノールおよび 0.2 % 酢酸水溶液を用いました。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。マトリックス成分を含む水道水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分離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. 分析条件

パラメータ	値
乾燥ガス	N ₂ , 300 °C, 10 L/min
シースガス	N ₂ , 250 °C, 10 L/min
極性	負イオンモード
イオンソース	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	1800 V
測定モード	ダイナミック MRM
カラム	Inert Sustain C18-HP (3.0×150mm, 3µm) , GL Science 5020-14425
移動相	A : 0.2 % 酢酸水溶液 B : メタノール 5 %B (0 分) -- 50 %B (10 分) -- 100 %B (13 分)
流速	0.25 mL/min
カラム温度	40 °C
注入量	30 µL

表 2. MRM 条件

化合物名	フラグメンタ	トランジション (定量)	コリジョンエネルギー	トランジション (確認)	コリジョンエネルギー
DCAA	50	127.0 -> 83.0	6	129.0 -> 85.0	6
MCAA	60	93.0 -> 35.0	6	95.0 -> 37.0	6
BCAA	50	170.8 -> 126.7	6	172.9 -> 128.7	6
MBAA	50	136.9 -> 78.9	6	138.9 -> 80.8	6
DBAA	55	214.8 -> 171.0	6	216.8 -> 173.0	6
TCAA	50	117.0 -> 35.0	8	119.0 -> 37.0	8
BDCAA	50	162.8 -> 78.8	6	162.8 -> 80.8	6
DBCAA	55	205.0 -> 78.9	10	207.0 -> 80.8	10
TBAA	60	251.0 -> 78.9	12	253.0 -> 80.8	12

結果

ハロ酢酸類の基準値はそれぞれ、MCAA 20 µg/L、DCAA 30 µg/L、および TCAA 30 µg/L です。図 1 は基準値の 1/20 濃度付近である、1 µg/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。

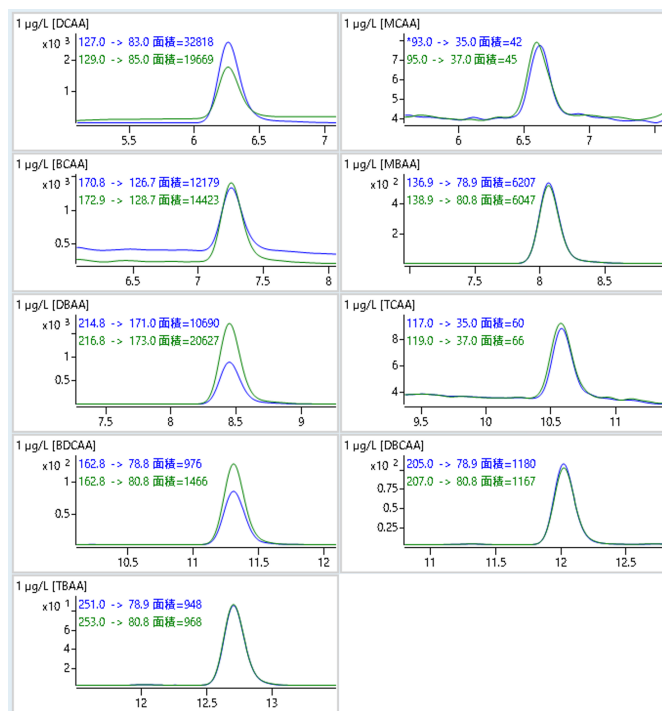


図 1. 標準品のクロマトグラム (1 µg/L)

1 ~ 10 µg/L の検量線を図 2 に示しました。すべての化合物において決定係数 0.999 以上の良好な検量線が取得できました。また各データポイントの真度も 87.4 ~ 111.7 % の範囲に収まりました。

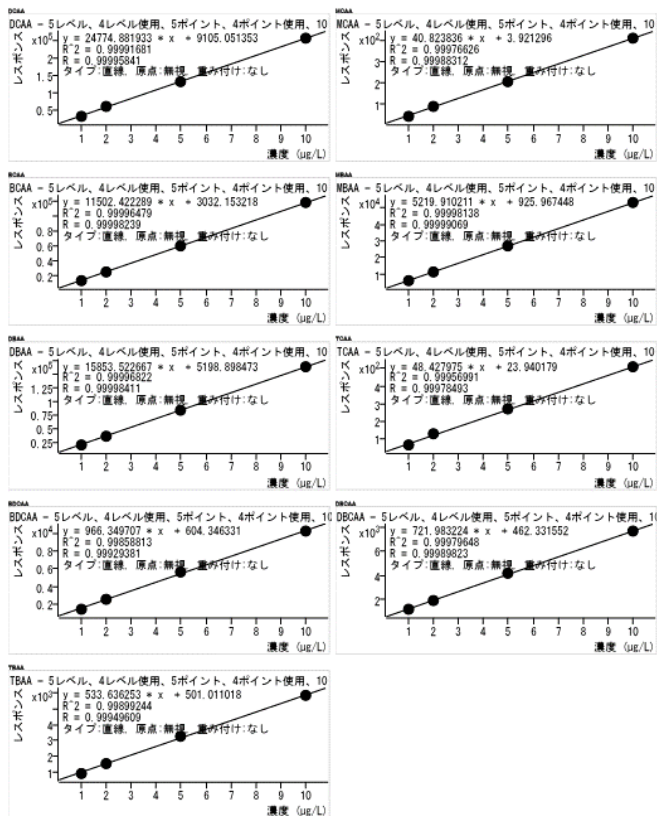


図 2. 1 ~ 10 µg/L の検量線

次に水道水への添加回収試験を行いました。図 3 は 2 µg/L の標準品と、2 µg/L 添加水道水の MRM クロマトグラムです。標準品と添加試料それぞれ 5 回繰り返し測定を行い、添加試料の併行精度と真度を求めました (表 3) 併行精度はすべてのハロ酢酸類で 2 % 以下となりました。また真度も 88.8 ~ 96.5 % の範囲となり良好でした。

表 3. 添加試料評価の結果

	計算濃度 (µg/L)					併行精度	真度
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5		
DCAA	1.921	1.938	1.912	1.899	1.909	1.3	95.8
MCAA	1.84	1.967	1.951	2.004	1.887	0.29	96.5
BCAA	1.964	1.863	1.92	1.869	1.889	0.46	95.0
MBAA	1.878	1.894	1.87	1.893	1.871	1.61	94.1
DBAA	1.912	1.925	1.903	1.897	1.899	1.64	95.4
TCAA	1.731	1.771	1.797	1.799	1.781	0.65	88.8
BCDA	1.894	1.742	1.839	1.824	1.722	0.25	90.2
DBCAA	1.898	1.93	1.854	1.908	1.922	0.64	95.1
TBAA	1.881	1.872	1.908	1.892	1.839	0.73	93.9

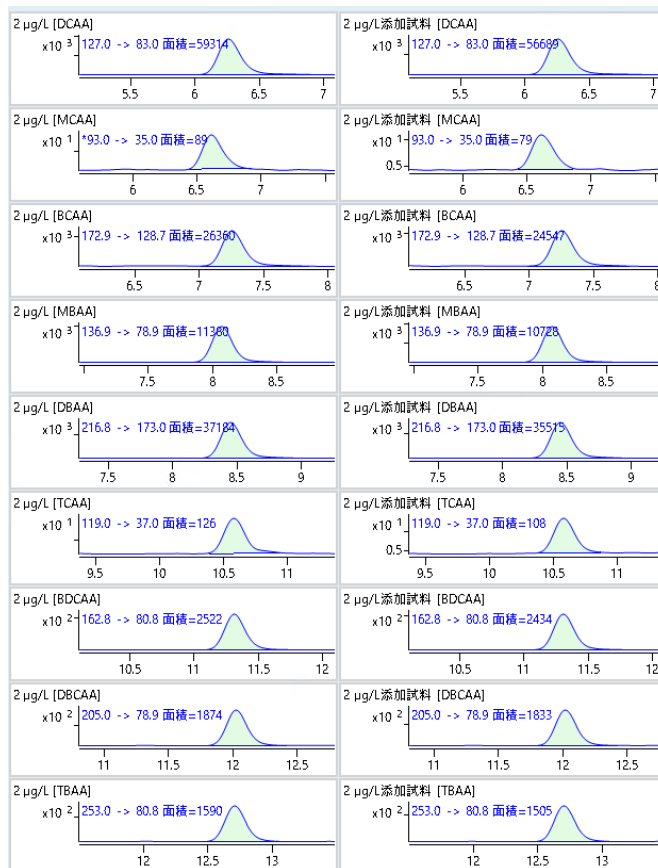


図 3. 2 µg/L の標準品 (左) 及び 2 µg/L 添加水道水 (右) の MRM クロマトグラム

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、真度ともに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示されました。

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。

DE12857789

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, March 27, 2024
5994-7324JAJP

