

GC トリプル四重極質量分析計を使用した水中 N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の分析

アプリケーションノート

著者

Alandra Kahl, Darryl Jones, Lisa Lowe,
and Shane Snyder

University of Arizona

Tucson, Arizona

USA

Anthony Macherone

Agilent Technologies, Inc.

Wilmington, DE

USA

概要

Agilent 7890A シリーズ GC とポジティブイオン化学イオン化 (PCI) モードの Agilent 7000B トリプル四重極 GC/MS 質量分析計で、N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) について ppt レベル以下の感度を実現するメソッドを開発しました。これは、イオントラップがないラボでその代替メソッドとして十分に使用できます。検出下限 (LOD) は 0.20 ppt、定量下限 (LOQ) は 0.56 ppt であることがわかりました。



Agilent Technologies

はじめに

クロラミン処理は、トリハロメタン (THM) を減少させるために廃水処理施設で使用されています。THM は膀胱癌の発症リスクを上げるものと認識されており、工場から、また人為的に水源に放出されています。NDMA のようなニトロソアミンはクロラミン処理による廃水処理の偶発的な副産物です。NDMA 自体は、国内の、また国際的な規制機関により発癌性が考えられる物質として分類されており、実験動物を使用した数多くの研究では、NDMA への曝露がさまざまな癌に関連づけられています。

NDMA は重要汚染物質と見なされていますが、環境、特に飲料水中の NDMA 濃度については規制による制限がほとんどありません。ただし、数多くの国際、国内、および行政区機関では、飲料水中のニトロロアミンについて規制ガイドラインや評価レベルを設定してきました。1989 年に北カリフォルニアにある飲料水用の井戸で NDMA が検出され、これ以降、カリフォルニア州は 10 ng/L (ppt) の通知レベルと 300 ng/L の対応レベルを設定し、この対応レベルでその水源の利用を停止するよう推奨しています。国際的には、2008 年に世界保健機関 (WHO) が NDMA を飲料水品質ガイドラインに追加しました。2010 年 3 月に、カナダ保健省が飲料水中の NDMA の許容最大濃度を 40 ng/L と提案しました。

2009 年 10 月現在、米国環境保護庁 (EPA) は、NDMA を含む 5 種類のニトロソアミンを飲料水の重要汚染物質の候補リストに入れています。EPA は、このリストについて規制が必要かどうかの研究を実施します。NDMA や他のニトロソアミンが規制対象の飲料水汚染物質になると、コンプライアンスの監視のために堅牢な高感度分析メソッドが必要になります [1]。

このアプリケーションノートでは、0.20 ppt の LOD と 0.56 ppt の LOQ が得られる GC/MS/MS メソッドについて説明します。

実験方法

標準および試薬

NDMA 標準は Supelco から入手し、d6-NDMA サロゲートおよび N-ニトロソ-ジ-n-プロプラアミン-d14 (NDPA- d14) 内部標準は Cambridge Isotope Laboratories Inc. から入手しました。標準はジクロロメタンで作成しました。Coconut charcoal SPE カートリッジ、80/120 メッシュは Restek から入手しました。ジクロロメタンとメタノールは Fisher Scientific から入手しました。キャリブレーション標準は、HPLC グレードの水を使用して作成しました。

装置

このメソッドは、ポジティブイオン化学イオン化 (PCI) モードの Agilent 7000B トリプル四重極 GC/MS と組み合わせられ、S/SL 注入口を備えた Agilent 7890A シリーズ GC で開発されました。表 1 に装置の条件を示します。

表 1. Agilent 7890A シリーズガスクロマトグラフおよび Agilent 7000B トリプル四重極質量分析計の条件

GC の分析条件

分析カラム	DB-WAXETR 30 m × 0.25 mm、0.25 μm (p/n 122-7332)
注入口温度	200 °C
注入モード	スプリットレス 5 μL 注入
流量	1.7mL/min の定流量
オープンプログラム	40 °C で 3 分間 次に 10 °C/min で 40~110 °C、0 分間保持 次に 15 °C/min で 110~200 °C、0 分間保持 次に 40 °C/min で 110~240 °C、0 分間保持
キャリアガス	超高純度ヘリウム、定流量
トランスファーライン温度	240 °C

PCI MS の条件

チューニング	PCI オートチューン
EMV ゲイン	15
取り込みパラメータ	PCI ポジティブモード、シングルリアクションモニタリング (SRM) を使用
試薬ガス	アンモニア、20 % フロー
コリジョンガス	窒素、定流量、1.5 mL/min
クエンチガス	ヘリウム、定流量、2.25 mL/min
溶媒待ち時間	6.0 分間
MS 温度	イオン源 200 °C、四重極 150 °C

サンプル前処理

指定濃度で NDMA 標準をスパイクした 0.5 L の各水サンプルを、別の文献に記載された固相抽出 (SPE) 手順を使用して抽出しました [1]。サンプル前処理を行う前にサロゲートとして NDMA-d6 をサンプルに加え、抽出効率を監視しました。室温における穏やかな窒素ストリームを使用して、SPE カラムの溶離液を 0.5 mL まで濃縮しました。次に、このサンプルをジクロロメタンで 1.0 mL にしました。最終的な濃度係数は 500 倍でした。次に NDPA-d14 を内部標準として加えました。

取り込みパラメータ

質量分析計のシングルリアクションモニタリング (SRM) 取り込みパラメータを表 2 に示します。

表 2. Agilent 7000B トリプル四重極 GC/MS の取り込みパラメータ

ニトロソアミン	RT (分)	PCI、アンモニアモード			
		SRM	デュエルタイム (ミリ秒)	コリジョンエネルギー (EV)	ゲイン
N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	9.141	92 → 75	30	12	15
重水素化 N-ニトロソジメチルアミン (NDMA-d6)	9.133	98 → 81	30	12	15
重水素化 N-ニトロソジ-n-プロピルアミン (NDPA-d14)	11.862	162 → 50 162 → 145	30 30	12 12	15 15

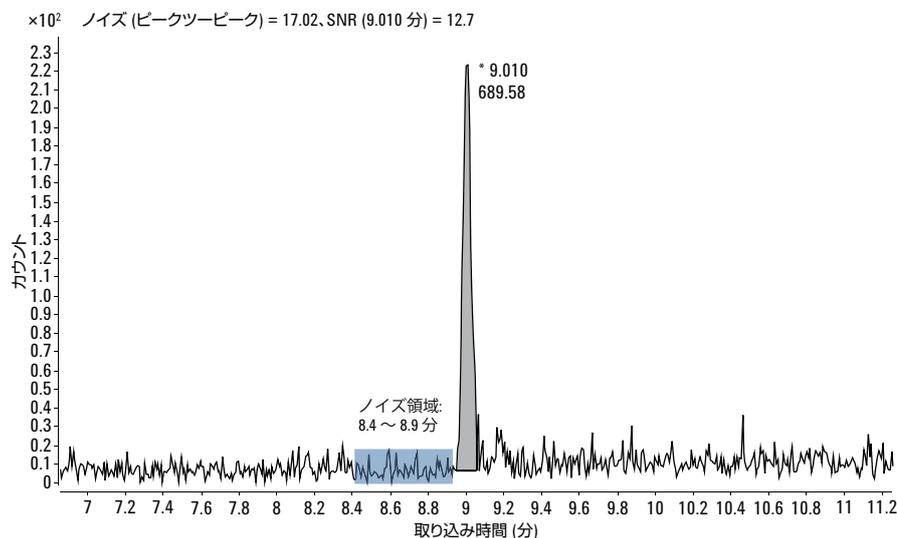


図 1. 0.56 ppt NDMA 標準のシングルリアクションモニタリング (SRM) クロマトグラム

結果と考察

アンモニアを使用した PCI

アンモニアを試薬ガスとして使用したポジティブイオン化学イオン化 (PCI) モードの 7000 トリプル四重極 GC/MS とシングルリアクションモニタリング (SRM) を使用すると、環境水サンプル中の NDMA を監視するために必要な低い検出下限を達成することができます。図 1 に、0.56 ppt の NDMA で S/N 比が 12:1 のときの LOQ を示します (高さ、ピークトゥーピーク、8.4~8.9 分の 30 秒のノイズ領域)。

7つのキャリブレーションレベルのSRMクロマトグラムの重ね表示を図2に、直線相関係数 > 0.999 の検量線を図3に示します。

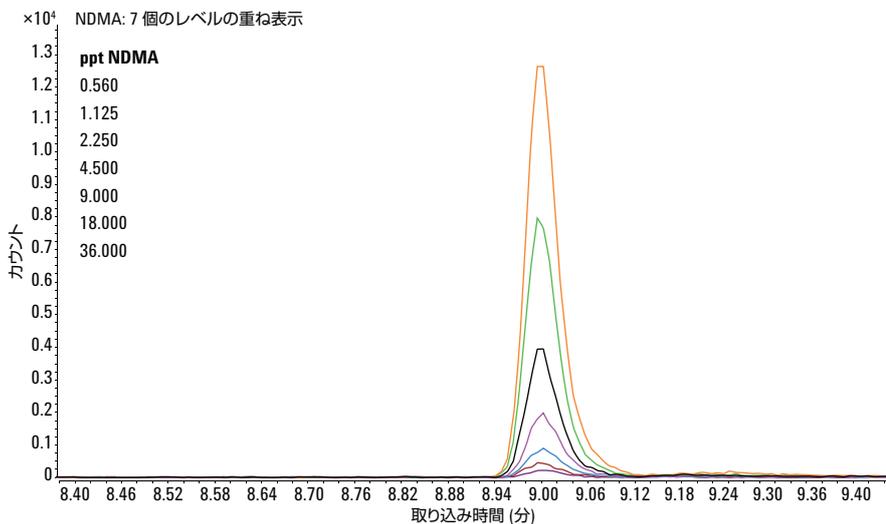


図 2. NDMA 標準の SRM クロマトグラムの重ね表示

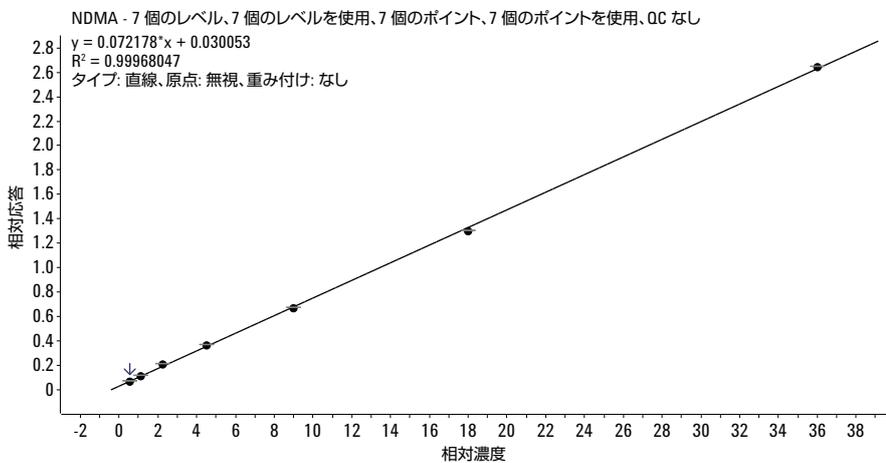


図 3. PCI アンモニアモードでの 0.56~360 ppt の NDMA 標準の検量線 (サンプル前処理で 500 倍濃度にした後)

このデータを使用し、自由度が n-1 の Student の t 分布片側検定を使用することにより、10 回の繰り返し注入について 95 % の信頼レベルで、LOD や LOQ などの報告可能な最小の下限值がそれぞれ 0.20 ppt および 0.56 ppt であることが確認されました。図 4 に、一般的なラボおよびフィールドブランクの NDMA 検出レベルを

示します。図 5 に、ジクロロメタン溶媒ブランクと、アメリカ西部にある都市の実際の飲料水サンプル (3.4 ppt の NDMA が含まれることを確認) の NDMA および NDMA-d6 SRM チャンネルを示します。

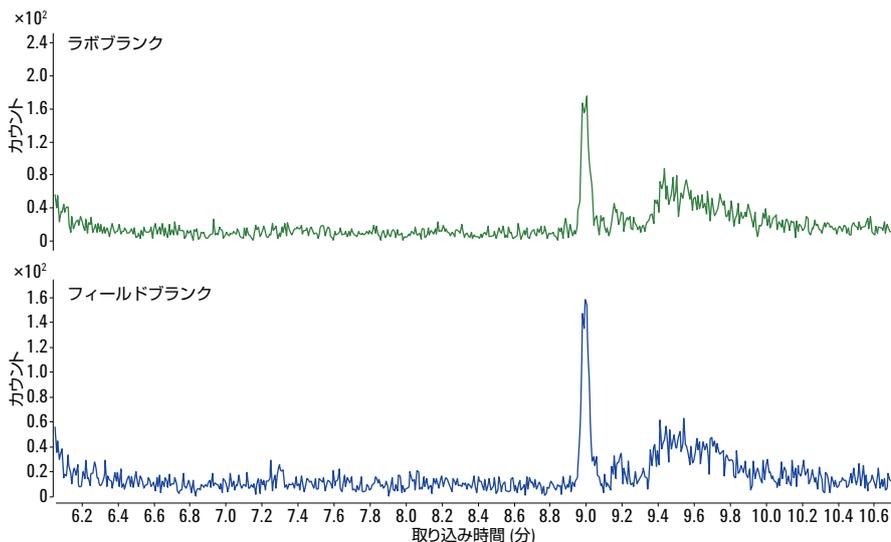


図 4. ラボおよびフィールドブランクの NDMA SRM クロマトグラム

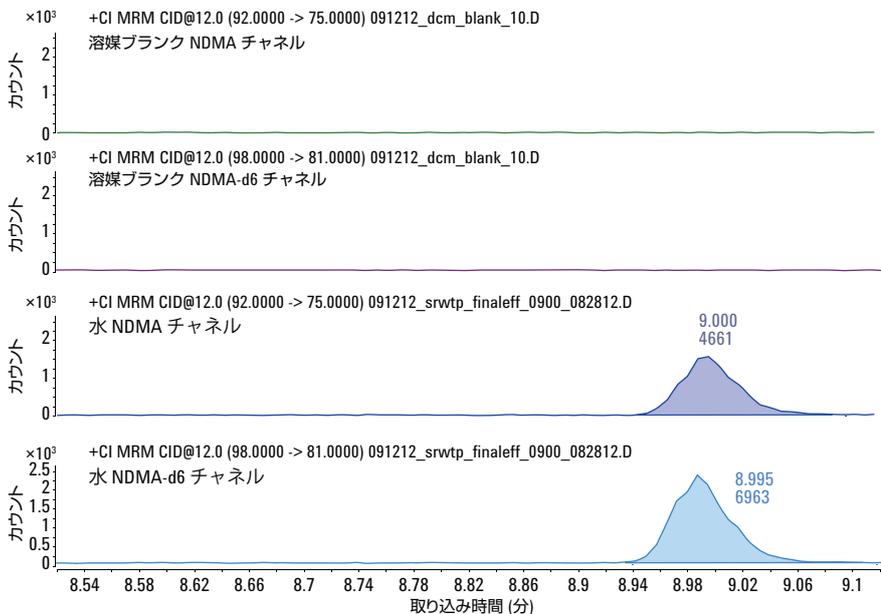


図 5. ジクロロメタン溶媒ブランクおよび水サンプルの NDMA および NDMA-d6 SRM チャンネル。クリーンな溶媒バックグラウンドおよび水サンプルで 3.4 ppt の NDMA が検出されたことを示します。

結論

Agilent 7890A GC と 7000B トリプル四重極 GC/MS システムを使用したこのメソッドにより、水マトリックス内の NDMA について 1 ppt 未満の検出および定量下限が得られます。

参考文献

1. J.W.Munch, M.V.Basset.US EPA Method 521, Version 1.September, 2004.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2013

Printed in Japan

January 22, 2013

5991-1801JAJP



Agilent Technologies