

トリプル四重極LC/MS/MSを用いた 水道水中のハロ酢酸類9成分の高速分析

堀池 秀樹

ユーザーベネフィット

- ◆ 脱塩素処理のみの簡易な前処理により、わずか15分で分析が可能です。
- ◆ 水質基準3項目に加え、含臭素ハロ酢酸類6成分も同時分析が可能です。
- ◆ 基準値の1/10濃度以下および目標値の1/2濃度以下より高感度分析が可能です。

■はじめに

水道水中のハロ酢酸類は、浄水処理により生成する消毒副生成物として広く知られています。現在、水質基準項目にクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の3項目が設定され、要検討項目に、プロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジプロモクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸、トリプロモ酢酸の6項目が設定されており、これらは、水質管理上、測定および留意されています。

また、水質基準3項目の検査方法としては、溶媒抽出-GC/MS法あるいは直接測定が可能であるLC/MS法を用いることが示されていますが、LC/MS法は前処理が簡便であり分析効率化が図れることから広く用いられるようになってきています。

アプリケーションニュースC89において測定例を紹介していますが、今回は、分析時間15分の高速分析条件を用いた良好な妥当性評価が得られた結果をご紹介します。

■ハロ酢酸類9成分混合標準溶液による MRMクロマトグラムおよび検量線

図1にハロ酢酸類9成分の各2 μg/L濃度におけるMRMクロマトグラムおよび各1~20 μg/L濃度範囲における6点の絶対検量線を示しました。

水質基準3項目の1/10以下濃度 (2 μg/L) において9項目すべてを高感度に検出可能であり、また良好な直線性が得られました。

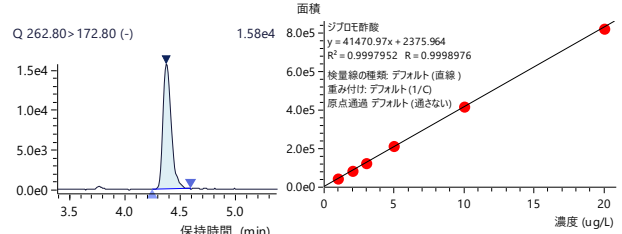
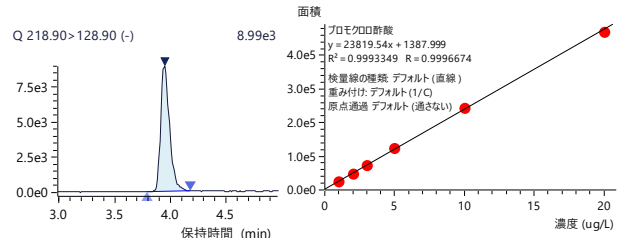
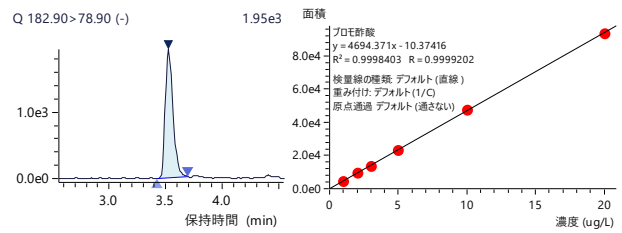
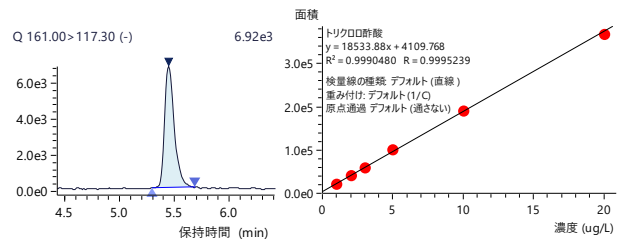
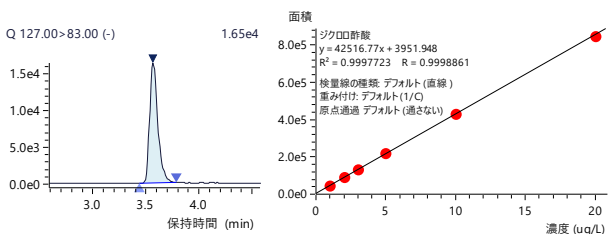
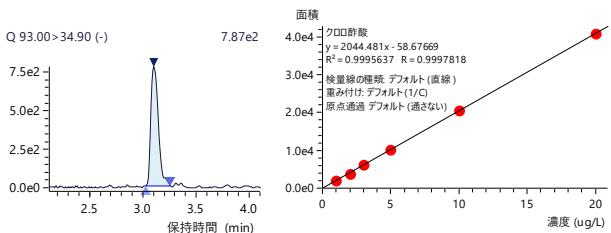


図1 MRMクロマトグラム (各2 μg/L) および検量線 (各1~20 μg/L, n=3)

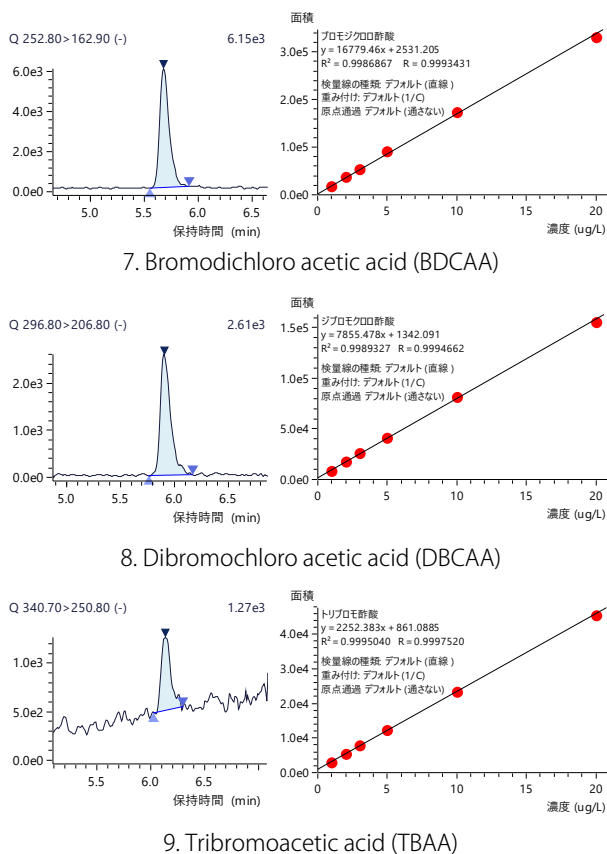


図1 MRMクロマトグラム (各2 µg/L) および検量線 (各1~20 µg/L, n=3)

■ 分析条件

分析条件を表1に示しました。

表1 分析条件

Column	: CAPCELLPAK™ MGIII C18 (150 mm × 3.0 mm, 3 µm, Osaka Soda)	
Mobile phases	: A 0.2 % Formic acid-Water B 0.2 % Formic acid-Methanol	
Time program	: B.conc 1 % (0 min) → 100 % (7 min)	
Flow rate	: 0.50 mL/min	
Column temperature	: 50 °C	
Injection volume	: 30 µL	
Probe voltage	: -2.0 kV (ESI-Negative)	
DL temperature	: 150 °C	
Block heater temperature	: 100 °C	
Interface temperature	: 130 °C	
Nebulizing gas flow	: 3 L/min	
Heating gas flow	: 15 L/min	
Drying gas flow	: 5 L/min	
MRM transition:		
MCAA	<i>m/z</i> 93.00> 34.90	MBAA <i>m/z</i> 182.90> 78.90
DCAA	<i>m/z</i> 127.00> 83.00	BCAA <i>m/z</i> 218.90> 128.90
DBAA	<i>m/z</i> 262.80> 172.80	TCAA <i>m/z</i> 161.00> 117.30
BDCAA	<i>m/z</i> 252.80> 162.90	CDBAA <i>m/z</i> 296.80> 206.80
TBAA	<i>m/z</i> 340.70> 250.80	

LCMSは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
CAPCELLPAKは、サンヨーファイン医理化学テクノロジー株式会社の日本およびその他の国における商標です。

■ 水道水による妥当性評価試験

水道水に脱塩素剤としてアスコルビン酸ナトリウムを添加しブランク溶液としました。また、ブランク溶液に混合標準溶液を2 µg/L濃度になるよう添加し、それぞれ測定しました。
得られた各MRMクロマトグラムを図2に示し、9成分の定量結果を表2に示しました。

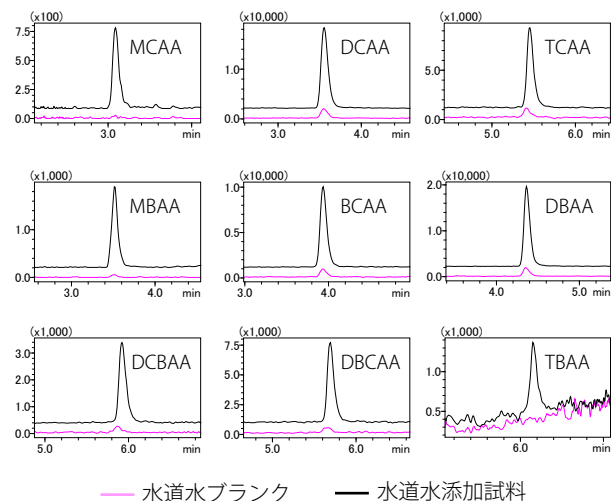


図2 水道水および添加試料のMRMクロマトグラム

表2 水道水への添加回収試験結果 (n=5)

MCAA		DCAA		TCAA	
真度%	%RSD	真度%	%RSD	真度%	%RSD
92	2.3	94	2.9	104	1.6
MBAA		BCAA		DBAA	
真度%	%RSD	真度%	%RSD	真度%	%RSD
87	2.6	91	2.1	93	1.5
BDCAA		DBCAA		TBAA	
真度%	%RSD	真度%	%RSD	真度%	%RSD
101	1.6	99	2.4	101	4.6

■ まとめ

臭素を含むハロ酢酸類9成分における検量線範囲1~20 µg/Lにおいて、全9成分につき良好な直線性が得られました。
また、水質基準項目であるクロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA)、トリクロロ酢酸 (TCAA) について各基準値の1/10以下の濃度である2 µg/Lにおける水道水を用いた添加回収試験 (n=5) においても、真度±15 %以内、併行精度 %RSD ≤ 5 %が得られました。
基準項目および要検討項目に設定されているハロ酢酸類9成分を15分で同時分析することが可能です。