

水中のハロ酢酸の溶媒抽出 -GC/MS 測定

Analysis of Halo Acetic Acids in Water by GC/MS

ハロ酢酸類は、塩素処理による消毒副生成物の一つとして知られており、平成15年7月に水質基準項目に追加され、基準値は クロロ酢酸が 0.02mg/L、ジクロロ酢酸が 0.04 mg/L、トリクロロ酢酸が 0.2mg/Lと定められました。

従来の試験法では、監視項目としてGC-ECD法で測定されてきました。今回の試験法ではジアゾメタンによるメチル化を行い、測定装置がGCからGC/MSとなりました。

Y.Saito

分析概要

Outline of Analysis

検水50mLを100mL容の分液ロートに採り、NaCl 20gを加え、硫酸(1+1)にてpH=0.5以下に調整した後に、メチル-t-ブチルエーテル(MtBE) 4mLを加え2分間振とうします。採取したMtBE溶液に無水硫酸ナトリウムを加え、脱水します。この溶液から2mLを採り、ジアゾメタン溶液を0.2mL加え1時間放置します。内部標準液(1,2,3-トリクロロプロパン10mg/L MtBE溶液)を

20 μL加え試験液とし、GC/MS-SIM測定を行います。操作フローチャートをFig.1に示します。誘導体化処理に用いるジアゾメタンは人体への毒性も高く、不安定なため、発生操作は強制排気施設にてその都度調製します。専用の器具を用いると比較的安全に少量発生することができます。ジアゾメタン溶液の調整方法の概要をFig.2に、ハロ酢酸類の誘導体化の概要をFig.3に示します。

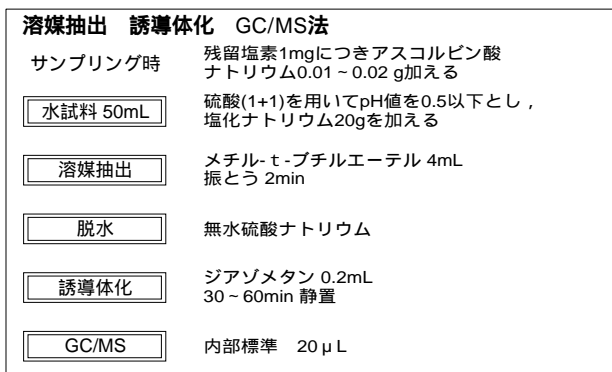


Fig.1 ハロ酢酸分析フロー
Flowchart of Halo Acetic Acids Analysis

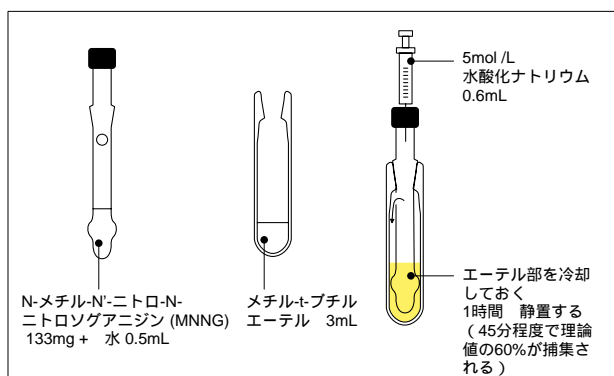


Fig.2 ジアゾメタンの発生(GLサイエンス社製専用器具使用)
Generation of Diazomethane

Table 1 分析条件 Analytical Conditions	
Model	: GCMS-QP2010
-GC- Column	: Rtx-1 30m × 0.25mm I.D. df = 1μm (100% demethylpolysiloxane)
Column Temp.	: 35°C(5min)-15°C/min-250°C(5min)
Carrier Gas	: He (Constant Linear Velocity Mode)
Linear Velocity	: 45cm/s
Injector Temp.	: 200°C
Injection Method	: Splitless (sampling time 1 min)
Injection Volume	: 1μL
-MS- Interface Temp.	: 230°C
Ion box Temp.	: 200°C
Ionization Method	: EI
-- Scan Mode -- Scan Range	: m/z 35 - 350
Scan Interval	: 0.5s
-- SIM Mode -- SIM Monitoring Ion	: refer to Table 2
SIM Sampling Interval	: 0.2s

Table 2 モニターイオンテーブル
Monitor Ion Table

	定量イオン	確認イオン
クロロ酢酸	77	108
ジクロロ酢酸	83	85
トリクロロ酢酸	117	119
1,2,3-トリクロロプロパン	110	75

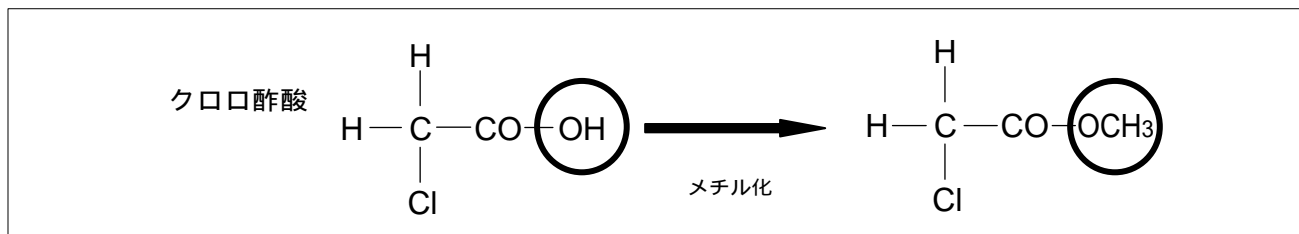


Fig.3 誘導体化の概要
Derivatization of Halo Acetic Acids

スキャンモードでのクロマトグラム，マススペクトル

Analysis in EI Scan Mode

測定対象成分であるクロロ酢酸，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸のメチル化体と内部標準物質1,2,3-トリクロロプロパン各10mg/L標準試料によるTIC（トータルイオンクロマトグラム）をFig.4に，各マススペクトルをFig.5～Fig.8に示します。分析条件をTable 1に示します。

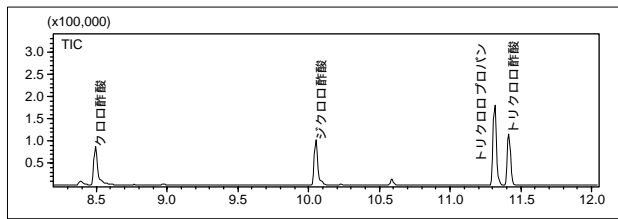


Fig.4 10mg/L標準試料 TIC
TIC of Standard Sample

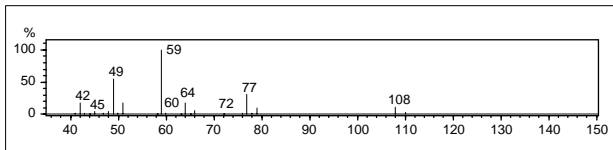


Fig.5 クロロ酢酸メチルのマススペクトル
Mass Spectrum of Methylchloroacetate

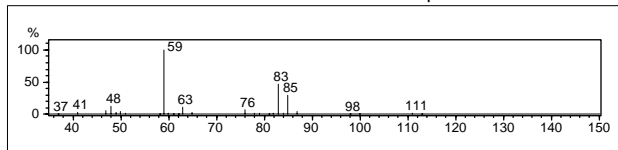


Fig.6 ジクロロ酢酸メチルのマススペクトル
Mass Spectrum of Methylchloroacetate

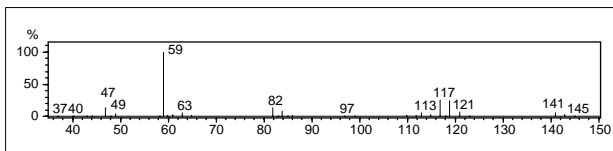


Fig.7 トリクロロ酢酸メチルのマススペクトル
Mass Spectrum of Methyltrichloroacetate

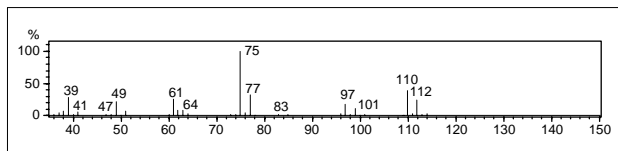


Fig.8 1,2,3-トリクロロプロパン(内部標準)のマススペクトル
Mass Spectrum of 1,2,3-Trichloropropane (I.S.)

SIM測定

Analysis in EI SIM Mode

SIM (Selected Ion Monitoring) 法では高感度測定が可能です。Table 2にモニタリーオンを示します。水中濃度0.001mg/L相当の標準試料のSIMクロマトグラムをFig.9に示します。0.001-0.1mg/Lの検量線をFig.10に示します。

水道水に標準試料を添加し回収試験を行いました。Fig.11にSIMクロマトグラムと定量結果を示します。水道水を測定する際に要求される定量下限として，基準値0.02mg/Lの1/10である0.002 mg/Lが目安になりますが，十分に適用できる感度が得られました。

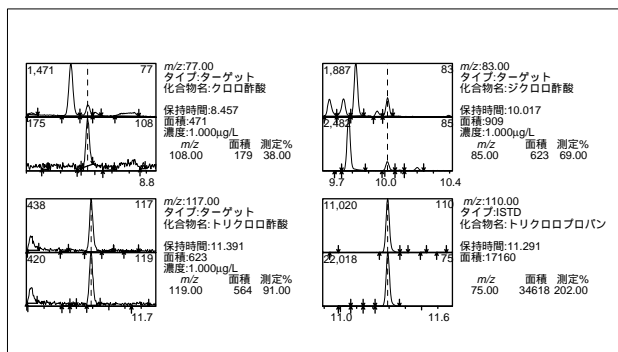


Fig.9 水中濃度0.001mg/L相当の標準試料のSIMクロマトグラム
SIM Chromatograms of 0.001mg/L Standard Sample

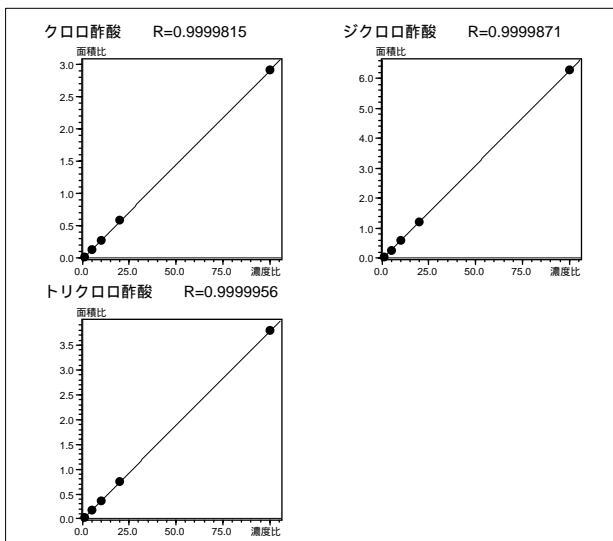


Fig.10 ハロ酢酸 検量線(0.001-0.1mg/L)
Calibration Curves of Methyl Halo Acetate

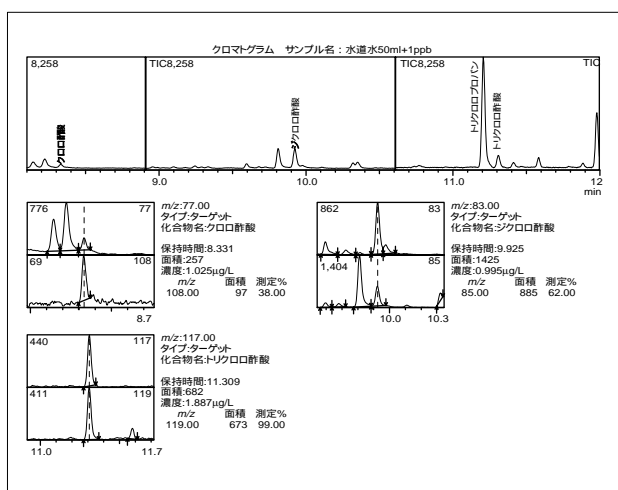


Fig.11 0.001mg/L標準添加した水道水のSIMクロマトグラム
SIM Chromatograms of Tap Water spiked with 0.001mg/L STD

初版発行：2004年7月

 島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。