

# Application News

## No. C89

LC/MS  
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

### トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた ハロ酢酸類 9 成分の分析

Analysis of 9 Haloacetic Acids in Drinking Water Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8040]

ハロ酢酸類は、浄水処理における塩素処理によって生成する消毒副生物です。モノクロロ酢酸 (MCAA), ジクロロ酢酸 (DCAA), トリクロロ酢酸 (TCAA) の 3 成分に関しては、水道水質基準においてそれぞれ基準値 (MCAA: 0.02 mg/L, DCAA: 0.04 mg/L, TCAA: 0.2 mg/L) が定められています。

従来ハロ酢酸類の試験法 (告示法) としては、溶媒抽出後にジアゾメタンでメチル化し GC/MS で分析する手法が記載されていましたが、平成 24 年厚生労働省告示第 66 号により LC/MS (/MS) を用いた分析法が新たに追加されました。この LC/MS (/MS) 試験法では GC/MS 法で行われていた溶媒抽出操作および誘導体化操作を省略してサンプルを LC/MS (/MS) へ直接注入するため、分析作業負荷の大幅な軽減が期待されます<sup>1), 2)</sup>。

ここでは LC/MS (/MS) 試験法に則り、トリプル四重極型質量分析計 LCMS-8040 を用いて、水質基準の対象である上記の 3 成分に要検討項目の含臭素ハロ酢酸類 6 成分を加えたハロ酢酸類 9 成分の一斉分析例をご紹介します。

Fig. 1 に標準溶液 0.001 mg/L の MRM クロマトグラムを示しました。各成分の 0.001-0.2 mg/L における検量線直線性および 0.001 mg/L におけるピーク面積値再現性 (n=3) を Table 1 に示しました。いずれの成分も良好な直線性が確認され、また 0.001 mg/L における面積値再現性 (%RSD) は 5 % 以下でした。

実際の水道水試料を用いて各ハロ酢酸類の定量と添加回収試験を行いました。試験法では検水中に高濃度の陰イオン類が含まれる場合には、必要に応じて検水のクリーンアップを行う旨が記載されていますが、今回の水道水直接分析については水道水中の夾雑成分による顕著な妨害は確認されず (Fig. 2), 90 ~ 110 % の良好な回収率が得られました (Table 2)。

T. Tsukamoto

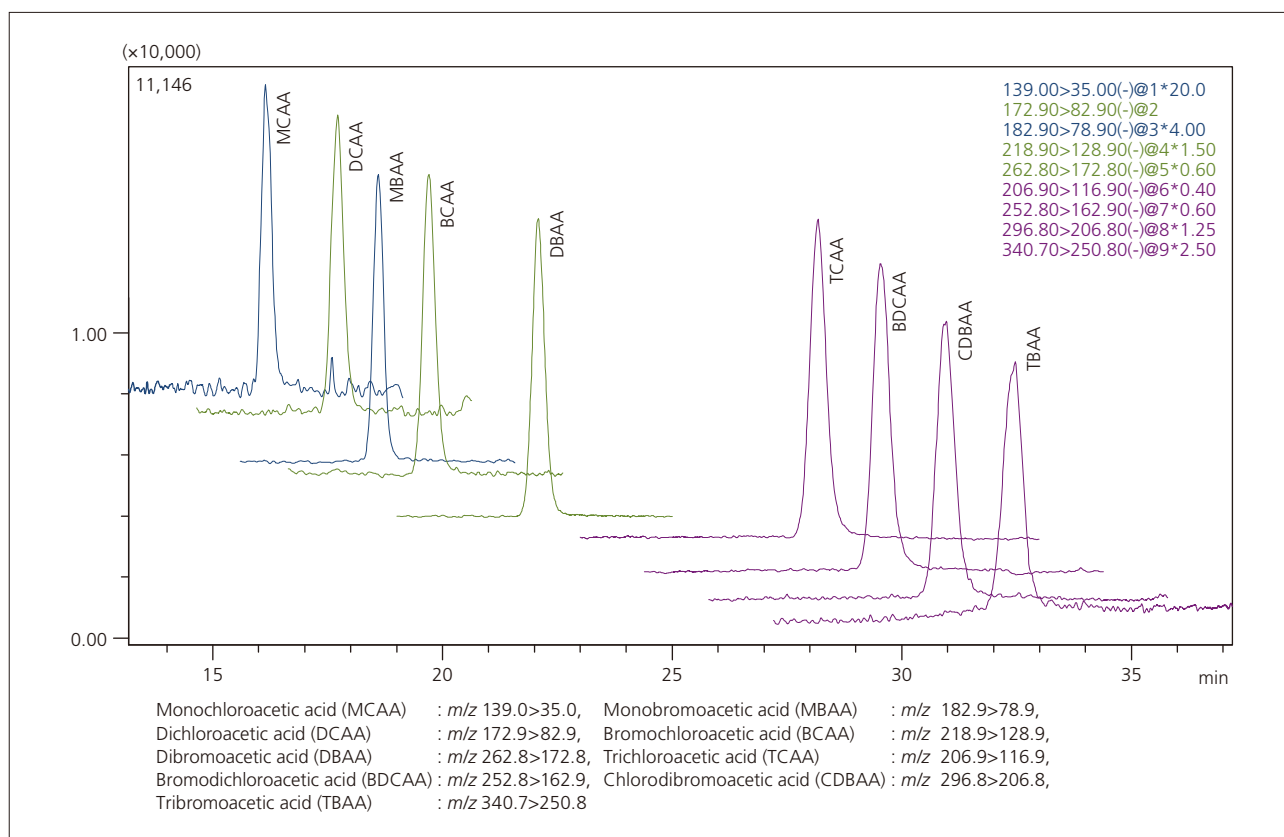


Fig. 1 ハロ酢酸類 9 成分標準溶液 (0.001 mg/L) の MRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms of Haloacetic Acids 9 Mixture Standard Solution (0.001 mg/L)

Table 1 検量線の直線性とピーク面積再現性  
Linearity and Repeatability of Peak Area

	相関係数R 0.001-0.2 mg/L	Area %RSD 0.001 mg/L
MCAA	0.9956	2.6
MBAA	0.9988	0.3
DCAA	0.9950	2.7
BCAA	0.9960	1.9
DBAA	0.9965	0.8
TCAA	0.9987	0.7
BDCAA	0.9991	1.2
CDBAA	0.9983	3.3
TBAA	0.9956	0.9

Table 2 水道水試料の分析結果と添加回収率  
Quantitation Result of Drinking Water and Recovery

	水道水試料濃度 mg/L	回収率% 0.001 mg/L添加
MCAA	N.D.	92
MBAA	N.D.	102
DCAA	Tr.	109
BCAA	N.D.	104
DBAA	Tr.	99
TCAA	0.0031	105
BDCAA	0.0017	103
CDBAA	0.00034	105
TBAA	Tr.	98

N.D.: 非検出, Tr.: 痕跡量

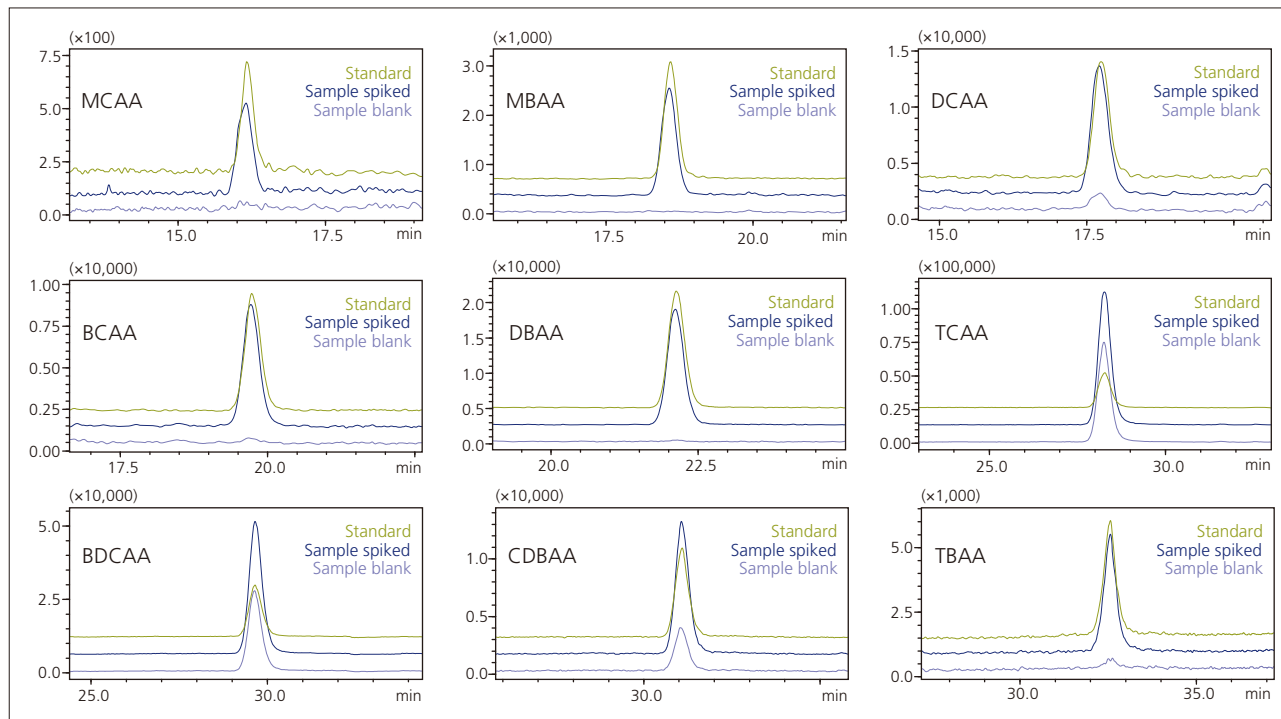


Fig. 2 標準溶液 (0.001 mg/L), ブランク水道水および各成分 0.001 mg/L を添加した水道水の MRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms of Standard Solution (0.001 mg/L), Drinking Water Blank and Spiked Each Haloacetic Acids 0.001 mg/L

Table 3 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: CAPCELL PAK MGIII (150 mm L. x 4.6 mm I.D., 3 μm)
Mobile Phases	: A: 0.2 % Formic acid-water, B: Methanol
Time Program	: 5 %B (0 min) → 100 %B (38 min) → 5 %B (38.01-50 min)
Flow Rate	: 0.2 mL/min
Injection Volume	: 50 μL
Column Temperature	: 30°C
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-negative mode)
DL Temperature	: 150 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C
Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min
Drying Gas Flow	: 15 L/min
DL Voltage/Q-array Voltage	: Using default values
MRM Transition	: MCAA <i>m/z</i> 139.0>35.0, MBAA <i>m/z</i> 182.9>78.9, DCAA <i>m/z</i> 172.9>82.9, BCAA <i>m/z</i> 218.9>128.9, DBAA <i>m/z</i> 262.8>172.8, TCAA <i>m/z</i> 206.9>116.9, BDCAA <i>m/z</i> 252.8>162.9, CDBAA <i>m/z</i> 296.8>206.8, TBAA <i>m/z</i> 340.7>250.8

[参考文献]

- 1) 田原麻衣子, 杉本直樹, 久保田領志, 西村哲治: 液体クロマトグラフ / 質量分析計による水道水中のハロ酢酸類の定量法の確立. 水道協会雑誌, 907, 18-22 (2010).
- 2) 田原麻衣子, 久保田領志, 小林憲弘, 塚本多矩, 杉本直樹, 西村哲治: 陰イオン存在下における水道水中のハロ酢酸類の LC/MS および LC/MS/MS 分析の定量精度の検証. 水道協会雑誌, 931, 20-27 (2012)

株式会社 島津製作所 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2013年2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(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。