

Application News

No. C96

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた フェノール類の分析

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

フェノール類は浄水処理過程で生成する消毒副生成物であり、フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノールの6成分が、厚生労働省の水道水質基準の対象となっています。これらフェノール類6成分の試験法（告示法）としては、固相抽出-誘導体化-GC/MS法がさだめられています。

ここではUHPLC/MS/MSによる分析例をご紹介します。LC/MS/MSではGC/MSとは異なり、誘導体化を必要としないため、分析負荷の軽減が期待されます^{1), 2)}。

T. Tsukamoto

■ UHPLC/MS/MS による分析

UHPLC/MS/MS Analysis

試料の前処理は、告示法である固相抽出-誘導体化-GC/MS法と同様に固相抽出を行いました（Fig. 2）。固相カラムにはN含有スチレンジビニルベンゼン-メタクリレートポリマーを用いました。

Fig. 1に分析対象6成分各0.4 µg/Lの標準溶液を測定した結果を示しました。検水試料は固相抽出により50倍濃縮を行いますので、検水中の濃度に換算すると0.008 µg/Lに相当します。Table 1に検水試料相当濃度0.008 ~ 1 µg/Lの範囲にて作成した検量線の直線性と0.008 µg/Lにおける再現性を示しました。いずれの成分についても良好な直線性と再現性が得られています。

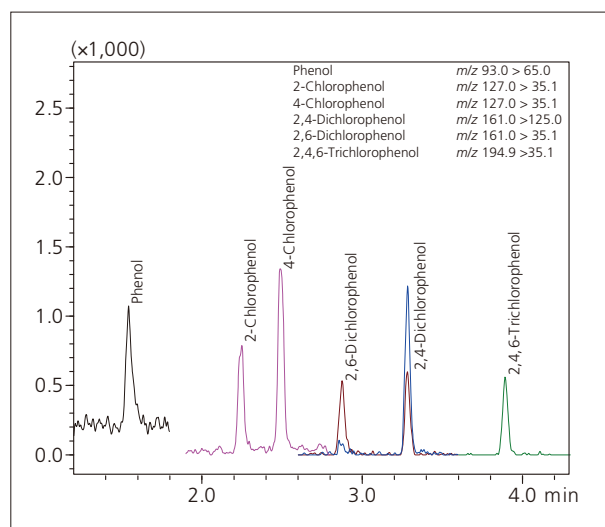


Fig. 1 フェノール類標準溶液のマスキングクロマトグラム (MRM) Mass Chromatograms (MRM) of Phenols

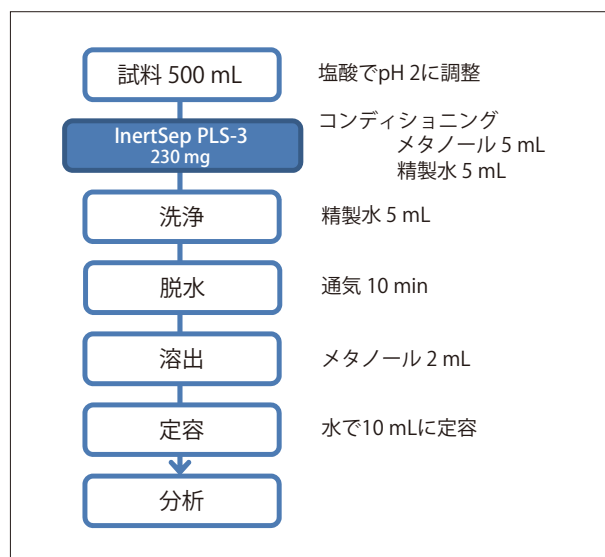


Fig. 2 前処理操作 Preparation Flow

Table 1 検量線および再現性 Calibration Curves and Repeatability

成分	注入試料濃度 (µg/L)	検水試料相当濃度 (µg/L)	寄与率R ²	面積値再現性%RSD (検量点最小濃度)
Phenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99938	7.4
2-Chlorophenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99967	4.5
4-Chlorophenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99960	5.0
2,4-Dichlorophenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99966	3.9
2,6-Dichlorophenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99960	7.0
2,4,6-Trichlorophenol	0.4 - 50	0.008 - 1	0.99960	7.8

■ 水道水を用いた添加回収試験

Spike and Recovery Test in Drinking Water

この分析法を用いて、水道水についてフェノール類の添加回収試験を行いました。Fig. 3 に、ブランク水道水を前処理した試料およびフェノール類 6 成分を検水中の濃度に換算して各 0.08 µg/L を添加した試料のマスキロマトグラム (MRM) を示しました。これらの添加濃度はフェノール類の基準値 (6 成分

をフェノールの量に換算して、0.005 mg/L 以下) の約 1/10 に相当します。今回分析した水道水試料については夾雑成分による顕著な妨害は確認されませんでした (Fig. 3)。また、90 ~ 110 % と良好な回収率が得られました (Table 2)。

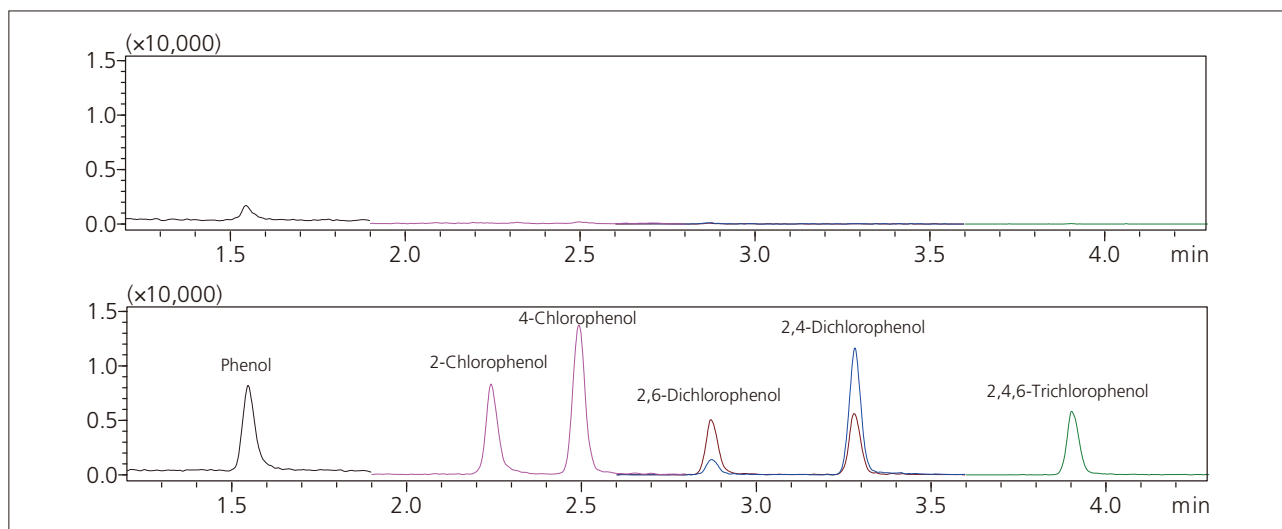


Fig. 3 ブランク水道水試料 (上) および標準品添加水道水試料 (0.08 µg/L 相当) (下) のマスキロマトグラム (MRM)
Mass Chromatograms (MRM) of Drinking Water (Upper: Blank, Lower: 0.08 µg/L spiked)

Table 2 添加回収試験結果 (n=5)
Result of Recovery Test (n=5)

	回収率% (0.08 µg/L相当)	回収率% (0.4 µg/L相当)
Phenol	103.7	99.6
2-Chlorophenol	104.8	100.1
4-Chlorophenol	104.1	100.2
2,4-Dichlorophenol	104.6	100.4
2,6-Dichlorophenol	102.0	100.3
2,4,6-Trichlorophenol	105.6	99.3

Table 3 分析条件
Analytical Conditions

Column	: InertSustain C18 HP (100 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 µm)
Mobile Phases	: A Water : B Methanol
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Time Program	: B conc. 40 % (0 min) – 95 % (4.8 – 5.4 min) – 40 % (5.41 – 7.5 min)
Column Temperature	: 40 °C
Injection Volume	: 50 µL
Probe Voltage	: -3.5 kV (APCI-negative mode)
DL Temperature	: 200 °C
Block Heater Temperature	: 200 °C
Interface Temperature	: 350 °C
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min (Air)
Drying Gas Flow	: 5 L/min (N ₂)
MRM Transition	: Phenol: <i>m/z</i> 93.0 > 65.0, 2-Chlorophenol: <i>m/z</i> 127.0 > 35.1, 4-Chlorophenol: <i>m/z</i> 127.0 > 35.1, 2,4-Dichlorophenol: <i>m/z</i> 161.0 > 125.0, 2,6-Dichlorophenol: <i>m/z</i> 161.0 > 35.1, 2,4,6-Trichlorophenol: <i>m/z</i> 194.9 > 35.1

参考文献

- 久保田領志, 小林憲弘, 田原麻衣子, 杉本直樹, 五十嵐良明: 固相抽出 - LC/MS による水道水中フェノール及びクロロフェノール類の分析法の検討. 第 22 回環境化学討論会, p.586-587 (2013)
- 久保田領志, 小林憲弘, 齊藤香織, 齋藤信裕, 鈴木俊也, 小杉有希, 田中美奈子, 塚本多矩, 林田寛司, 平林達也, 山本五秋, 五十嵐良明: 固相抽出 - LC/MS 法によるフェノール類検査法の妥当性評価. 第 23 回環境化学討論会, p.126-127 (2014)

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: 2014年7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。

3100-07401-490-1K
2014.7