

LC/MS/MS によるモノクロロ酢酸分析法の開発

○中越章博¹, 山本勝也², 松村千里¹, 藤森一男¹

(¹ (公財) ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター, ² 兵庫県北播磨県民局)

Development of a new method for monochloroacetic acid by LC/MS/MS, by Akihiro NAKAGOSHI¹, Katsuya YAMAMOTO², Chisato MATSUMURA¹, Kazuo FUJIMORI¹, (¹Hyogo Pref. Inst. of Env. Sci., ² Hyogo Pref. Gov. Kitaharima Branch Office)

1. はじめに

モノクロロ酢酸は平成 24 年 3 月に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の優先評価化学物質に指定された。モノクロロ酢酸には一定の有害性が認められるものの、環境実態調査は近年あまりなされていない。また、藻類の急性毒性値 (72 時間) 等から算出された検出下限値が $0.0058 \mu\text{g/L}$ と低濃度であることから、新たな分析方法を検討する必要がある。

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法において、GC/MS 及び LC/MS/MS による水道水中のモノクロロ酢酸の分析方法が定められている。それぞれの分析法で標準試料の測定等を行い検討した結果、GC/MS 法では 1,000 倍以上の濃縮が必要で揮散等により適切に濃縮が行えない可能性が高いこと、また、メチル化が必要で操作が煩雑であることから、LC/MS/MS による分析方法を検討したので報告する。

2. 実験方法

分析条件は以下のとおり。

LC 条件

機器: Waters 社製 ACQUITY UPLC

カラム: ACQUITY UPLC HSS T3 $1.8 \mu\text{m}$ $30 \times 100\text{mm}$

移動相条件 A: 0.1%ギ酸水 B: アセトニトリル

初期条件 A: 99% B: 1%

0→6min A: 60% B: 40%

6→9min A: 10% B: 90%

9→10.5min A: 10% B: 90%

10.5→11min A: 99% B: 1%

流速 0.2L/min カラム温度 40℃ 注入量 20μL

MS 条件

機器: Waters 社製 XEVO TQ

イオン化法 ES- キャピラリー電圧 0.5kV

Desolvation 温度 550℃ Source 温度 120℃

ガス流量 Desolvation 800L/h Cone 50L/h

モニターイオン及び検出条件

モニターイオン 93.0 → 34.8

コーン電圧 20V コリジョン電圧 7V

前述の条件で IDL を求めた結果、 $0.15 \mu\text{g/L}$ になったことから、50 倍程度の濃縮で分析ができることが確認できた。

環境水、特に海水ではイオン交換を利用した固相吸着は困難であることが予想される。そこで、活性炭 (Sep-PakAC2) を用いた固相吸着による濃縮を行うため、図 1 のフローで抽出条件の検討を行った。

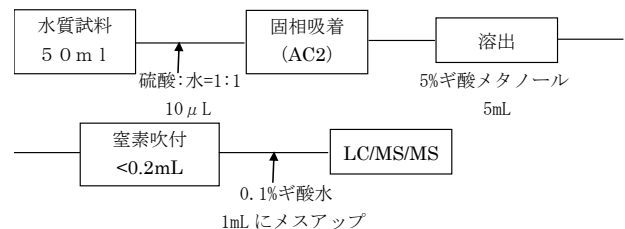


図 1. 分析フロー

3. 結果及び今後の検討課題

(1) 抽出条件の検討

$1.0 \mu\text{g/L}$ クロロ酢酸水 50mL を固相カートリッジで吸着・溶出した結果、吸着時の水質試料 pH が酸性で、かつ 5%ギ酸メタノールでの回収率が一番高かった。

表 1. 各条件下での $1.0 \mu\text{g/L}$ クロロ酢酸水の回収率 (n=3)

硫酸添加	溶出溶媒	回収率 (%)
硫酸添加なし	メタノール抽出	1.1
硫酸添加あり	メタノール抽出	52.6
硫酸添加あり	5%ギ酸メタノール抽出	63.7

(2) 溶出溶媒量の検討

溶出溶媒量を検討するため、溶出液 2.5mL 毎の濃度を測定し、5mL で問題がないことを確認した。

表 2. 溶出溶媒毎の $1.0 \mu\text{g/L}$ クロロ酢酸水の回収率 (n=2)

溶媒量 (mL)	0-2.5	2.5-5	5-7.5	7.5-10
平均回収率 (%)	61.4	<0.32	<0.32	<0.32

(3) 今後の検討課題

環境水中、特に海水でのクロロ酢酸の回収率が低いことから、回収率を向上させる方法を検討する。

参考文献

1) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成 15 年厚生労働省告示第 261 号)