

LC/MSによるハロ酢酸類の分析

上堀美知子*

Determination of haloacetic acids in tap water by liquid chromatography/Mass spectrometry

Michiko Uebori

Eight haloacetic acids were extracted from a tap water with MTBE under pH 0.5 water and well-separately determined without using a derivatization procedure by LC/MS-ES. The detection limits were 5-10 pg for the individual components. Dichloroacetic acid, trichloroacetic acid and dibromoacetic acid were detected at 4-7 $\mu\text{g/L}$ levels in tap waters.

* 大阪府公害監視センター 水質環境課

Water Analysis Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

1．はじめに

ハロ酢酸類は水道水の塩素処理により生成する消毒副生成物であり、トリハロメタンと同様に水道水中に存在する。浄水試験法にもジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸が要監視項目としてその基準値が設定され、分析法としては溶媒抽出した後ジアゾメタンでメチル化し GC あるいは GC/MS を用いて分析する方法が採用されている。また、HPLC 法ではイオンペア剤を用いる逆相系での分離分析法が報告されている。しかし、GC あるいは GC/MS では前処理が煩雑であったり、HPLC 法は感度が低いあるいは他の妨害物質の影響によって定性が困難な場合が多い等の問題がある。

本報では、高感度分析が可能であり、かつ選択性に優れている LC/MS 法での分析法について検討したので報告する。

2．実験

2-1.試薬

実験に使用した 8 種類のハロ酢酸（表 1）標準は、林純薬工業（株）製水質試験用試薬をメタールに溶解して 1000ppm 溶液を調整し、これらをメタノールで希釈して 0.005 ～ 1.0 μg/ml 溶液を調製して各標準液とした。メタノール及び蒸留水は和光純薬工業(株)製液体クロマトグラフ用を用い、その他の試薬は和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

cone gas 及び desolvation gas はシステム・インスツルメンツ（株）（SIC）社製 Model20E 窒素発生装置を使用した。

2-2.装置及び分析条件

本実験で使用した LC/MS は、大気圧イオン化法であるエレクトロスプレーインターフェース（ESI）と大気圧化学イオン化インターフェース（APCI）を装着した四重極型 WATERS 社製 ZMD 4000 である。LC/MS の分析条件は次のとおりである。

MS	
ionization	: Electrospray-Negative
capillary voltage	: 3.0kV
cone voltage	: 20V
source block temp.	: 110
desolvation temp.	: 350
cone gas	: 70L/hr
desolvation gas	: 窒素
HPLC	
column	: ZORBAX SB-C8 (5 μm, 4.6mm φ × 150mm)
mobile phase A	: 5mM ammonium acetate(pH3.5)
mobile phase B	: CH3OH
	: AB 75 / 25
flow rate	: 0.2ml/min
injection vol.	: 5 μl
column temp.	: 50

表 1 に示す 8 物質のハロ酢酸類について LC/MS 条件の検討及び検量線の作成等について検討した。SIM でのモニターイオンを表 1 に合わせて示す。

3．結果

3.1 分析条件

3.1.1.MS 条件

イオン化モードについては、ESI 及び APCI の各々 Positive と Negative について検討した。ESI-Negative ですべての化合物についてマスペクトルの測定が可能であった。図 1 に各物質のマスペクトルを示す。モノ及びジハロ酢酸についてはすべてプロトンが脱離した(M-H)の擬分子イオンがベースピークとして観察された。トリハロ酢酸類は、(M-H)の擬分子イオンよりも炭酸が脱離したフラグメントイオン(M-COOH)が強く観察された。従って、これらのベースピークを用いて定性定量した。各物質の SIM でのモニターイオンを表 1 に示す。

cone 電圧については 5 ～ 40v まで変化させて最適な条件を検討した。トリクロロ酢酸が 30v、他の 7 物質は 15 ～ 20V が最適であった。代表的な物質についての結果を図 2 に示す(凡例は表 1 参照)。

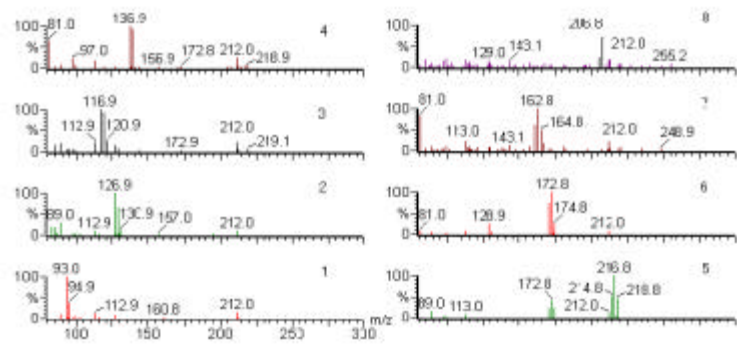


図 1 ハロ酢酸類マスペクトラム

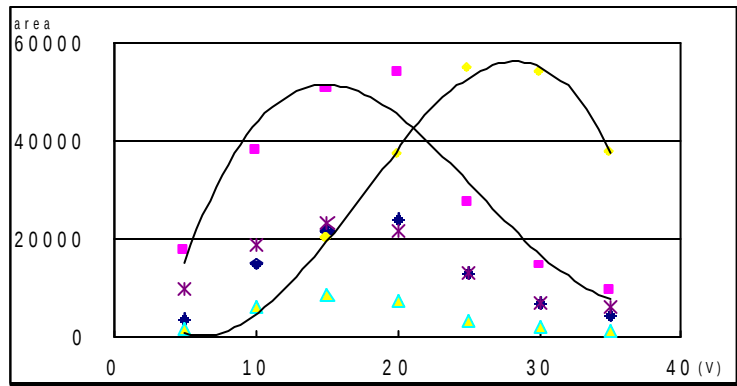


図 2．cone電圧とピークarea

3.1.2.LC 条件

ハロ酢酸類は強酸性物質であり、また水溶性でもあるため LC 分析で一般的に使用される逆相系のカラムにはほとんど保持されず分離が難しい。この対策として、イオン対試薬を使用して試料イオンと対イオンとの複合分子を形成させることで分離を得る方法があるが、イオン対試薬が流路系等に吸着しバックグラウンドとして現われ、目的物質の測定に妨害となることがある。そこで、移動相の pH を調整することでイオン解離を抑制して分離する方法を検討した。

検討したカラムはシリカゲルを基材とした C4、C8 及び C18 等であり、内径 2.1mm 及び 4.6mm のカラムについてピーク形状や分離について試験した。その結果、内径 2.1mm、長さ

150mm のカラムではほとんど保持されないか、あるいは保持されても十分な分離が得られなかった。一般に市販されているカラムでは、内径 4.6mm、長さ 150mm の C4 と C8 のカラムで十分な分離が得られた。分離機構としては、分配による分離よりもシリカゲル側との吸着効果がより強く働いていると考えられた。C4 では保持容量が大きいにも関わらず分離能は C8 とほとんど同じであったので、短時間で分離可能かつ耐酸性の ZORBAX SB-C8(5 μ m,4.6 × 150mm)カラムを用いこととした。図 3 に標準のクロマトグラムを示す（図中の番号は表 1 の No に相当する）。

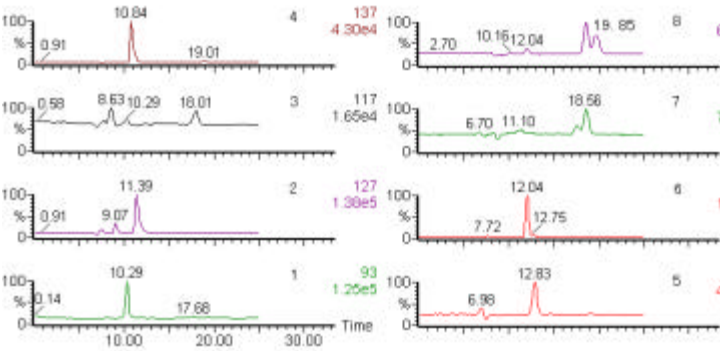


図 3．ハロ酢酸の標準クロマトグラム

3.2 検量線及び注入量

5~1000ppb のメタノール溶液 5 μ l を注入して検量線を作成した(図 4)。モノクロロ酢酸は 5~1000ppb の範囲で直線性

表 1 SIMでのモニターイオンと保持時間

No	物 質	分子式	分子量	モニターイオン (-)	保持時間 (min)
1	モノクロロ酢酸	CH ₂ ClCOOH	94.5	93	10.29
2	ジクロロ酢酸	CHCl ₂ COOH	128.9	127	11.39
3	トリクロロ酢酸	CCl ₃ COOH	163.4	117	18.01
4	モノブロモ酢酸	CH ₂ BrCOOH	138.9	137	10.84
5	ジブロモ酢酸	CHBr ₂ COOH	217.8	217	12.83
6	ブロモクロロ酢酸	CHBrClCOOH	173.4	173	12.04
7	ジクロロブロモ酢酸	CCl ₂ BrCOOH	207.8	163	18.56
8	ジブロモクロロ酢酸	CBr ₂ ClCOOH	252.3	207	19.85

が得られたが、分子量が高くなるに従って感度が悪くなり，ジブロモクロロ酢酸では 20~1000ppb の範囲で直線性が得られた。直線性の範囲及び S/N=3 での検出限界を表 2 に示す。

0.1ppm のメタノール溶液を 5 ～ 50 μ l 注入し、注入量と peak area について検討した。トリクロロ酢酸類は 20 μ l 以上注入した場合ピークがブロードになり直線関係からはずれる傾向が見られた。これ以外の成分は 30 μ l までは注入量と peak area で直線関係にあったが、それ以上では直線性が悪くなり、また注入量が多くなるとカラム分離が悪くなる傾向にあった。今回分析条件とした移動相では、水含量が多いためこの現象が顕著に現われた。従って、最適な注入量は 5 ～ 10 μ l であった。主な物質についての結果を図 5 に示す。

注入の再現性は、10 ～ 20ppb メタノール溶液 5 μ l を繰り返し 5 回注入してそのピーク面積から計算した結果、2.9 ～ 9.0%であった。

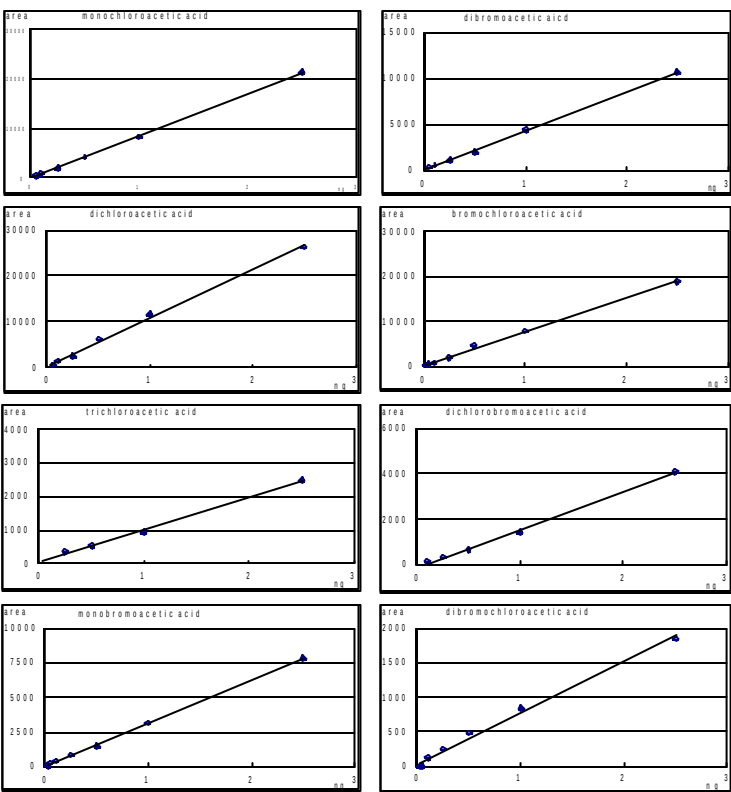


図4．ハロ酢酸類の検量線

表2 検量線の直線範囲及び検出限界(S/N=3)

化合物	直線性範囲(ppb)	検出限界 (pg)	化合物	直線性範囲(ppb)	検出限界 (pg)
モノクロロ酢酸	5～1000	5	ジブロモ酢酸	10～1000	10
ジクロロ酢酸	10～1000	5	ブロモクロロ酢酸	5～1000	5
トリクロロ酢酸	20～1000	10	ジクロロブロモ酢酸	20～1000	10
モノブロモ酢酸	5～1000	5	ジブロモクロロ酢酸	20～1000	10

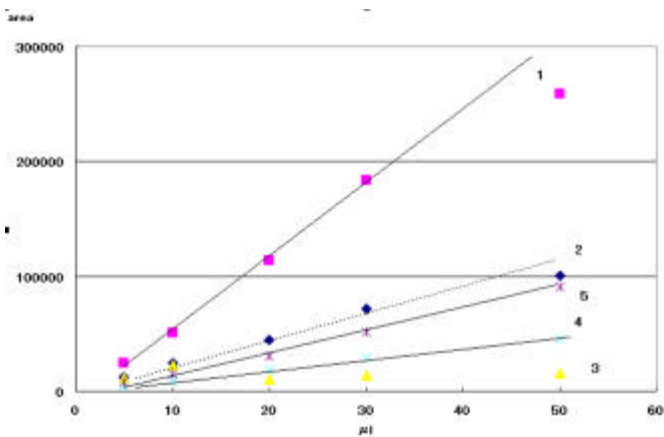


図 5．注入量とピークarea

4．応用分析例

本法を水道水中のハロ酢酸類の分析に応用した。試料の前処理

理は基本的には浄水試験法に採用されている溶媒抽出法（図 6）によったが、図 6 のようにジアゾメタンによる誘導体化をすることなく、

試料水 50ml を

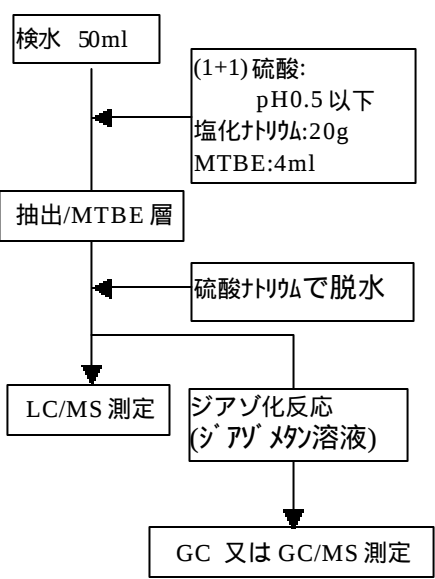


図 6．試料の前処理操作フロー

硫酸酸性とし塩化ナトリウム 20g を添加して MTBE4ml で抽出し、直接 MTBE 相を 5 μ l 注入し分析した。ジクロロ酢酸 4 ~ 5 μ g/L、トリクロロ酢酸 5 ~ 6 μ g/L 及びジブロモ酢酸 6 ~ 7 μ g/L 検出された。

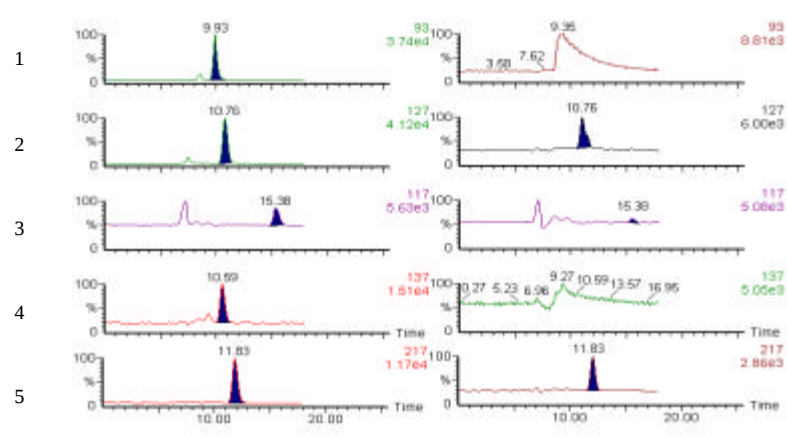


図 7 . 水質試料の分析例（左：標準、右：試料）

代表的なクロマトグラムを図 7 に示す。従来の GC-ECD あるいは GC/MS 法での前処理に比べて簡単であり感度よく水道水中のハロ酢酸類の分析が可能であった。

5 . まとめ

8 物質のハロ酢酸類について、モノ及びジハロ酢酸についてはすべてプロトンが脱離した(M-H)⁻の擬分子イオン、トリハロ酢酸類は、(M-H)⁻の擬分子イオンよりも炭酸が脱離したフラグメントイオン(M-COOH)⁻を SIM でのモニターイオンとして LC/MS-ESI-Negative 法によって検出限界 1 ~ 10pg(S/N=3) で感度良く測定することが可能であった。

水質試料を MTBE で抽出することで誘導体化することなく、従来法の GC-ECD または GC/MS 法と同程度に測定することができた。

参考文献

1. US Environmental Protection Agency, EPA552, Environmental Monitoring System Laboratory, Cincinnati, OH, 1990

2. M. N. Sarrio, F. J. Santos and M. T. Galceran, J. Chromatogr. A, 1996, 736, 229

3. D. Martinez, F. Borrull, M. Ruana and A. Colom, J. Chromatogr. A, 1999, 859, 19

4. R. Vichot and Furton, J. Liq. J. Chromatogr., 1994, 17, 4405