

LC/MS/MS による浄水処理対応困難物質の分析法(2)

Analytical Methods for Substances being difficult to be dealt with by Water Treatment using LC/MS (2)

既報(テクニカルインフォメーション No.194)において、“浄水処理対応困難物質”14種(表1)のうち、高極性物質6種に関して、HILICモードを用いた分析例を紹介しました。本報では、残り8種のうち、トリメチルアミンと臭化物を除いた6種(図1)について、RPCモードを用いた分析例を紹介します。

分析条件を表2に示します。芳香族化合物5種類については、酸性条件の移動相(Method 1)を使用しました。ACAについては、同条件ではピーク形状が不良であったため条件検討を行った結果、アルカリ条件の移動相(Method 2)を採用しま

した。水質基準値の1/10濃度の水質基準項目を生成する濃度の各前駆物質のクロマトグラムを図2に示します。検量線の濃度範囲と直線性、IQL及びその濃度における測定再現性を確認した結果を表3に示します。いずれの分析種も、数µg/L～数百µg/Lの濃度域において、0.995以上の相関係数を有する直線関係が得られました。10σ法によって求めた各分析種のIQLは、0.3～4.2µg/Lとなり、この値は、生成される水質基準項目の水質基準値の約1/30から1/1000に相当します。

表1 浄水処理対応困難物質

前駆物質	生成物質	µg/L*
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)	ホルムアルデヒド (塩素処理により生成)	86
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)		176
<u>N,N-ジメチルアニリン (DMAN)</u>		408
トリメチルアミン (TMA)		
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)		170
N,N-ジメチルエチルアミン (DMEA)		297
ジメチルアミノエタノール (DMAE)	365	
アセトンジカルボン酸 (ADC)	クロロホルム (塩素処理により生成)	124
1,3-ジハイドロキシベンゼン (DHB)		69
1,3,5-トリヒドロキシベンゼン (THB)		111
<u>アセチルアセトン (ACA)</u>		257
2'-アミノアセトフェノン (2'-AAP)		382
3'-アミノアセトフェノン (3'-AAP)		149
臭化物(臭化カリウム等)	臭素酸(オゾン処理により生成) ジブロモクロロメタン, ブロモジクロロメタン, ブロモホルム(塩素処理により生成)	

*水質基準値(ホルムアルデヒド:80 µg/L、クロロホルム:60 µg/L)の水質基準項目を生成する各物質の濃度

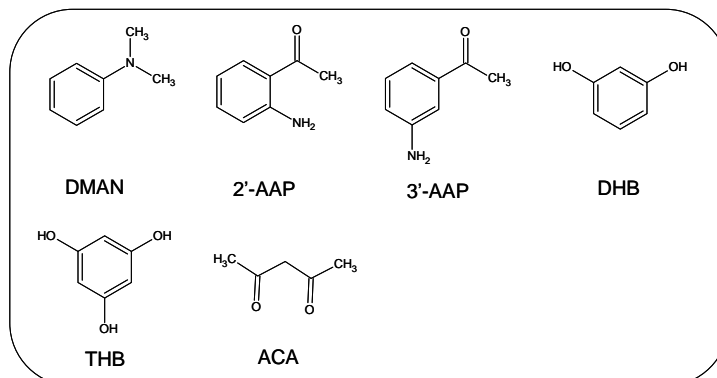


図1 分析種の構造式(RPCモードによる検討)

表 2 分析条件

Method 1 (for DMAN, DHB, THB, 2'-AAP, 3'-AAP)
 Column : TSKgel ODS-100V 3 μ m (2.0 mm I.D. \times 150 mm, 3 μ m)
 Eluent : A ; 10 mmol/L HCOONH₄ (pH 3.75) B ; CH₃CN
 Gradient : B conc.(0 min) 5 % \rightarrow (10 - 12 min) 95 % \rightarrow (12.1 - 22 min) 5 %
 Flow rate : 0.2 mL/min
 Column temp. : 40 $^{\circ}$ C Injection volume : 5 μ L

Method 2 (for ACA)
 Column : TSKgel ODS-120H (2.0 mm I.D. \times 150 mm, 1.9 μ m)
 Eluent : A ; 10 mmol/L NH₄HCO₃ (pH 10.0) B ; CH₃OH
 Gradient : B conc.(0 min) 5 % \rightarrow (10 - 12 min) 95 % \rightarrow (12.1 - 22 min) 5 %
 Flow rate : 0.2 mL/min
 Column temp. : 40 $^{\circ}$ C Injection volume : 5 μ L

Instrument : TripleTOF[®] 5600* (SCIEX)
 Ionization : ESI
 Polarity : Positive ; DMAN, 2'-AAP, 3'-AAP Negative ; DHB, THB, ACA
 m/z : DMAN ; 122 / 106 2'-AAP ; 136 / 91 3'-AAP ; 136 / 91 DHB ; 109 / 65
 THB ; 125 / 57 ACA ; 99 / 57

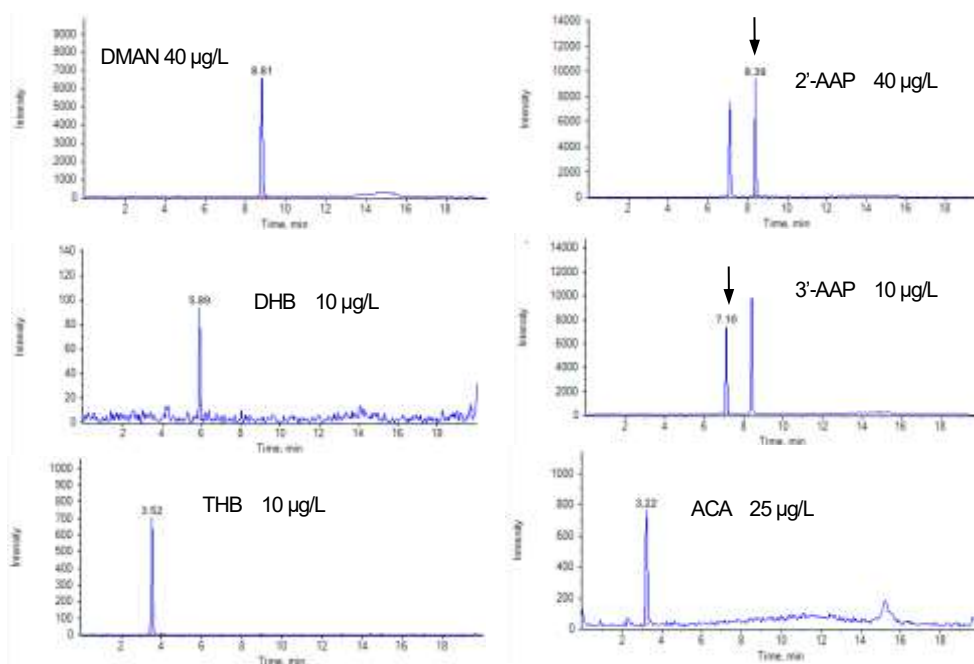


図 2 標準試料のクロマトグラム

表 3 検量線の濃度範囲と直線性、装置定量下限濃度

Analytes	μ g/L ^(*)	Calibration curve		IQL (μ g/L)	RSD(n=6) (IQL)
		(μ g/L)	r ²		
1 DMAN	40.8	4.0-200	0.997	2.0	2.5
2 DHB	6.9	5.0-500	0.999	2.5	2.1
3 THB	11.1	5.0-500	0.998	1.3	2.3
4 2'-AAP	38.2	4.0-200	0.999	0.4	1.5
5 3'-AAP	14.9	4.0-200	0.995	0.3	1.6
6 ACA	25.7	5.0-100	0.999	4.2	3.0

**)水質基準値の 1/10 濃度(ホルムアルデヒド:8 μ g/L、クロロホルム:6 μ g/L)の水質基準項目を生成する各物質の濃度

既報(T/I No.194)と同様に、河川水及び浄水処理流入水に各標準物質を添加して測定を行い、夾雑成分の影響及び回収率を確認しました。添加濃度は、各前駆物質の IQL 付近及び水質基準値の 1/10 濃度の水質基準項目を生成する濃度の 2 種類とし、ろ過(5A ろ紙)を行った後、測定しました。IQL 付近濃度の標準物質を添加した河川水

のクロマトグラムを図 3 に示します。各添加試料における回収率及び再現性を確認した結果を表 4 に示します。環境水中に含まれるフミン質等の有機物等に由来すると推測される夾雑ピークが認められましたが、イオン化障害やイオン化促進の影響による強度変化は確認されず、87~107% の回収率が得られ、RSD も 7.0% 以下でした。

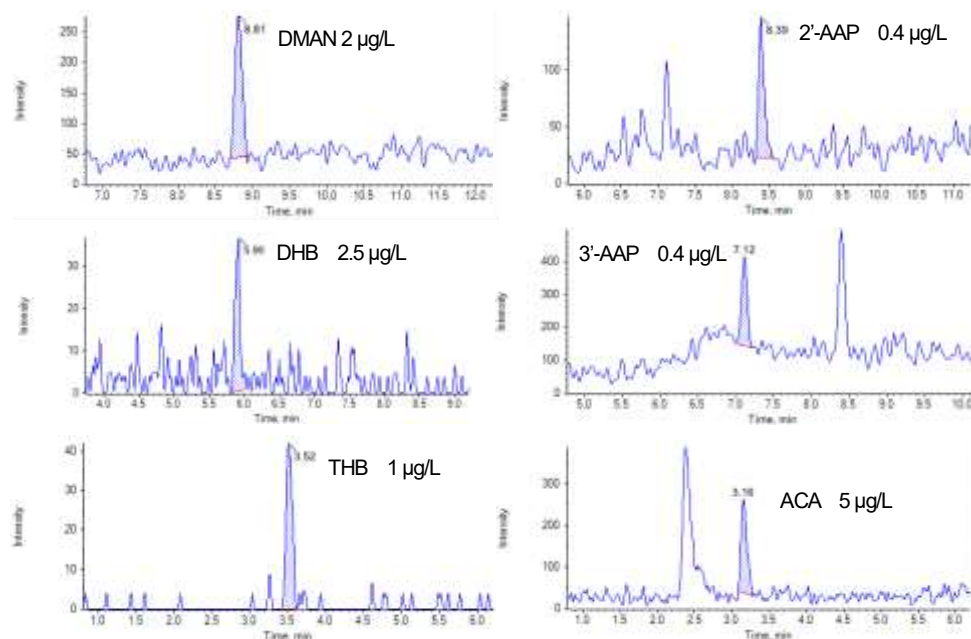


図 3 河川水 (IQL 付近の濃度を添加) のクロマトグラム

表 4 環境水への添加回収試験の結果

Analytes	Conc. spiked (µg/L)	Sample					Conc. spiked (µg/L)	Sample				
		River water		Influent		River water		Influent				
		Recovery (%)	RSD (% (n=5))	Recovery (%)	RSD (% (n=5))	Recovery (%)		RSD (% (n=5))	Recovery (%)	RSD (% (n=5))		
1 DMAN	2.0	101.2	1.5	98.1	1.2	40.0	98.6	2.1	102.5	1.9		
2 DHB	2.5	89.5	3.5	106.2	6.1	5.0	96.8	1.1	98.5	2.5		
3 THB	1.0	90.5	2.8	102.4	2.5	10.0	97.4	1.7	95.2	1.6		
4 2'-APP	0.4	102.5	2.6	100.8	2.1	10.0	96.2	1.6	98.2	1.5		
5 3'-APP	0.4	87.5	3.2	102.1	3.6	10.0	97.2	1.5	95.2	0.8		
6 ACA	5.0	92.8	1.8	95.2	2.7	25.0	99.5	0.8	97.9	1.0		

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
0021810	TSKgel ODS-100V 3µm	3 µm	2.0 mm I.D. × 150 mm
0023394	TSKgel ODS-120H	1.9 µm	2.0 mm I.D. × 150 mm



※ “TSKgel”は日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ “TripleTOF”は AB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。