

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

ハロ酢酸類 9 種の一斉分析法の検討

【はじめに】

厚生労働省の定める水道水質基準では、水質基準項目⁽¹⁾として、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸が挙げられており、要検討項目として 6 種のハロ酢酸類 (モノブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸、トリブロモ酢酸)が挙げられている。水質基準項目にある 3 種のハロ酢酸の基準値は、それぞれ、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.2 mg/L である。また、要検討項目の 6 種のハロ酢酸類には目標値は設定されていない。水質基準項目のハロ酢酸類の分析手法は、厚生労働省告示第 261 号の別表 17において、溶媒抽出-誘導体化-GC-MSによる一斉分析法が示されている。一般的に水道水質基準では、基準値又は目標値の 1/10 を検出下限値と設定することが求められている。今回の溶媒抽出-誘導体化の手法では、その工程で約 10 倍濃縮が行われるため、GC-MSとして測定する最終溶液としての実質目標定量下限値は、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.2 mg/L である。また、上水試験方法⁽²⁾で示されている分析条件は、GC 分離カラムとして 100%ジメチルポリシロキサン⁽³⁾の液相をもつ無極性カラム、又はこれと同等の分離能を有するカラムが推奨されている。今回は、分析条件として、ハロ酢酸類の分離を改善するために無極性の分離カラムを用いて、基準項目、および要検討項目に登録されている上記ハロ酢酸 9 種について一斉分析法の検討を行った。

【測定条件】

標準溶液は、ハロ酢酸 9 種混合標準原液(関東化学)からメチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)を用いて調製し、上水試験方法⁽²⁾に準じた前処理方法によりメチル誘導体化した。また、内部標準物質としては 1,2,3-トリクロロプロパン(関東化学)を添加した。検量線作成用標準溶液としては、抽出したブランクと、誘導体化する前の水中濃度として、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L の濃度範囲で調製した。誘導体化が 100%の効率であったと仮定し、また誘導体化による分子量変化を考慮しなかった場合、濃縮後の濃度としては、ブランクを含む 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1

mg/L、0.2 mg/L の濃度で標準溶液を調製したことになり、今回の検討では、便宜上 10 倍濃縮後の濃度で示す。

GC 及び MS の測定条件は、Table 1 に示した条件を用いた。本測定は抽出溶液 2 μ L を GC に注入して行った。また、モニターイオンについては、上水試験方法に従った。SIM 条件とグループについては Table 2 にまとめた。

Table 1 GC-MS measurement conditions.

Instrument	JMS-Q1000GC Mk II (JEOL Ltd.)
GC column	ZB-5ms (30m $\times$ 0.25mm 0.25 μ m d.f.)
Injection mode	Splitless
Inlet temp.	250 $^{\circ}$ C
Oven temp. program	40 $^{\circ}$ C(4 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 140 $^{\circ}$ C(0 min) $\rightarrow$ 40 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C(2 min)
Carrier gas	He (1mL/min, Constant flow)
Ionization mode	EI (70 eV, 100 μ A)
Measurement mode	SIM
Chamber temp.	220 $^{\circ}$ C
Interface temp.	220 $^{\circ}$ C

【結果および考察】

濃度 0.02 mg/L の抽出溶液を測定した結果得られた SIM クロマトグラムを Fig.1 に示した。SIM クロマトグラム中のラベルは、各ピークの成分名および S/N (R.M.S.)を示す。目標定量下限値である0.02 mg/L の抽出溶液で十分な S/N が得られた。SIM クロマトグラムからは、各成分が相互に分離しているだけでなく、十分な感度で検出できていることがわかる。Table 2 には、各成分のリテンションタイム(R.T.)と 0.02 mg/L での各定量イオンの S/N (3 回の平均値±標準偏差、R.M.S.)、検量線から得られた相関係数を示した。ブランクを含む 0.01 mg/L ~ 0.2 mg/L の濃度範囲において、全ての成分で相関係数 R=0.999 以上が得られた。

Table 3 に、0.02 mg/L の標準溶液を 3 回測定して得られた定量値および面積値の変動係数(C.V.値)を示した。今回は、各濃度に同一の抽出溶液の測定を 3 回行ったため、この変動係数は、前処理工程における変動を含まない、分析機器としての再現性を示したものである。その結果、全成分において C.V.値 4 %以内という高い再現性で測定が可能であった。

Table 2 SIM channels, R.T. S/N (Average±S.D. n=3, 0.02 mg/L), Correlation coefficients

Compound	Q ion (<i>m/z</i>)	I ion (<i>m/z</i>)	R.T. (min:sec)	S/N (Q ion) (R.M.S.)	Correlation coefficient (R, Calibration curve)
Chloroacetic acid	77	108	4:16	48±20	0.9992
Bromoacetic acid	121	152	5:49	29±3	0.9997
Dichloroacetic acid	83	85	6:06	377±34	0.9997
Trichloroacetic acid	117	119	7:46	185±23	0.9992
Bromochloroacetic acid	129	127	7:54	212±11	0.9997
1,2,3-Trichloropropane (I.S.)	75	110	8:02	–	–
Dibromoacetic acid	173	109	9:29	402±38	0.9990
Bromodichloroacetic acid	163	161	9:36	241±45	0.9998
Dibromochloroacetic acid	207	209	11:17	81±13	0.9994
Tribromoacetic acid	251	253	12:50	85±3	0.9990

Table 3 Reproducibility for 0.02 mg/L standard solution (n=3)

Compound		1st (μ g/L)	2nd (μ g/L)	3rd (μ g/L)	AVG. (μ g/L)	S.D.	C.V.
Chloroacetic acid	Quant. Value	19.7	20.7	19.6	20.0	0.62	3.1%
	Peak Area	20671	21827	20661	21053	670.18	3.2%
Bromoacetic acid	Quant. Value	20.2	19.4	20.4	20.0	0.53	2.7%
	Peak Area	6138.4	5915.6	6230.	6094.7	161.70	2.7%
Dichloroacetic acid	Quant. Value	19.8	20.6	19.6	20.0	0.54	2.7%
	Peak Area	95394	99900	95180	96824	2665.3	2.8%
Trichloroacetic acid	Quant. Value	20.5	19.7	19.8	20.0	0.44	2.2%
	Peak Area	39032	37604	37838	38158	765.62	2.0%
Bromochloroacetic acid	Quant. Value	19.4	19.8	20.8	20.0	0.72	3.6%
	Peak Area	41085	42207	44237	42510	1597.5	3.8%
Dibromoacetic acid	Quant. Value	19.8	20.3	19.9	20.0	0.28	1.4%
	Peak Area	52065	53670	52761	52832	804.60	1.5%
Bromodichloroacetic acid	Quant. Value	19.5	20.0	20.5	20.0	0.48	2.4%
	Peak Area	32630	33616	34366	33537	870.26	2.6%
Dibromochloroacetic acid	Quant. Value	19.9	20.1	20.1	20.0	0.11	0.6%
	Peak Area	15379	15565	15601	15515	119.12	0.8%
Tribromoacetic acid	Quant. Value	20.4	19.8	19.8	20.0	0.34	1.7%
	Peak Area	9999.0	9720.5	9766.7	9828.7	149.23	1.5%

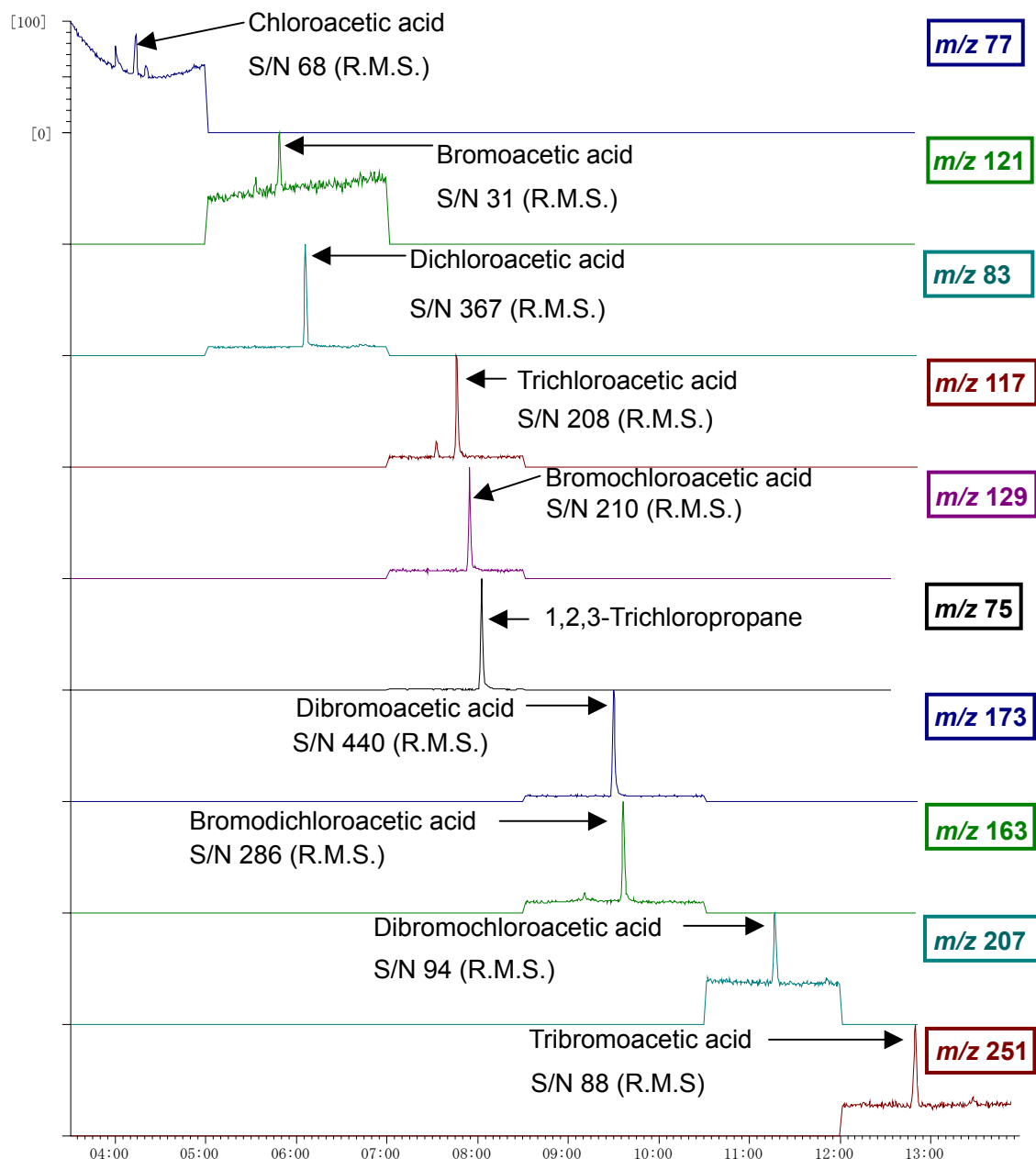


Fig.1 SIM chromatograms of haloacetic acids (0.02 mg/L)

【まとめ】

今回の測定では、JMS-Q1000GC Mk IIを用いて、水質基準項目、および要検討項目に記載されているハロ酢酸 9 種の一斉分析が行え、かつ十分な感度、再現性、直線性を有することを示した。具体的には、ハロ酢酸類の中で一番低い基準値が設定されているモノクロ酢酸の GC-MS での目標定量下限値である 0.02 mg/L(10 倍濃縮時濃度)でも十分な感度が得られていることを示した。また、ジブロモクロ酢酸およびトリブロモ酢酸は、GC-MS での目標定量下限値以下である 0.02 mg/L の抽出溶液においても十分な感度が得られた。さらに、0.02 mg/L での各成分の分析機器としての再現性も C.V.値 4%以下で得られ、ブランクを含む 0.01 mg/L~0.2 mg/L の濃度範囲において、R=0.999 以上の相関係数を示す直線性が得られた。

【参考文献】

- 1) 平成 15 年5月 30 日厚生労働省令第101号
- 2) 上水試験方法-2001 年版- 社団法人 日本水道協会 平成 13 年 8 月 23 日発行,P453-457.