P0324 UPLC®/MS/MS によるハロ酢酸類分析に最適なカラムケミストリ

○津田葉子，佐藤信武，小西泰二，江崎達哉（日本ウォーターズ株式会社）

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

はじめに

◆水道水質基準に関する省令

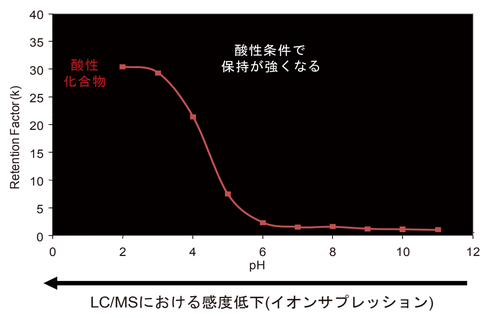
項　　目	基　　準
クロロ酢酸	0.02 mg/Lであること
ジクロロ酢酸	0.04 mg/Lであること
トリクロロ酢酸	0.2mg/Lであること

◆分析法

告示法：MTBEによる抽出 → 誘導体化（ジアゾメタン法）　→ GC/MS

代替法案
IC/MS法：ハードウェアの変更が必要
ペアードイオンLC/MS(/MS)法：他の分析項目との共用が困難
LC/MS(/MS)法：保持と感度の関係

LC/MSによるハロ酢酸類の分析における課題と対策

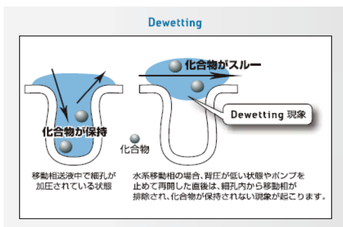


◆課題を解決するための鍵

最適なカラムケミストリの選択
－極性化合物の保持が強い
－酸性移動相での化学的安定性が高い
－水系移動相でのDewettingを最小限にする
LC条件の最適化
－ギ酸濃度を最低限まで抑える
－無機イオンの影響を回避する保持

◆Dewettingとは？

送液停止時のカラム圧の減少により、充てん剤の細孔から水系移動相が放出されて、送液を再開しても、移動相が細孔を通過せず、化合物が保持されずに、カラムを素通りする現象



◆Dewetting対策

■ 官能基密度
　－官能基密度を最適化
■ 細孔径
　－細孔径分布を最小限に
　－細孔径を最適化

UPLC®用 カラム: HSS T3
HPLC用 カラム: Atlantis ® T3

UPLC®/MS/MS分析条件

◆ 測定システム

液体クロマトグラフ ：ACQUITY UPLC®システム（Waters）
質量分析計 ：TQDタンデム四重極型質量分析計（Waters）

◆ LC条件

移動相 ：0.2%ギ酸水溶液（A）、アセトニトリル（B）
カラム ：ACQUITY UPLC® HSS T3　（C18, 1.8mm, 2.1 x 100mm）
カラム温度 ：30℃
流量 ：0.5 mL/min
グラジエント ：

	Time (min)	A(%)	B(%)	Curve
1	Initial	99	1	
2	1.50	80	20	6
3	3.00	10	90	6
4	4.50	10	90	6
5	4.60	99	10	6

◆ MS条件

キャピラリー電圧 ：1.0 kV
イオン源温度 ：120℃
脱溶媒温度 ：400℃
脱溶媒ガス量 ：1200 L/h

◆MRM測定条件

Function 1
Retention window (mins):　0.000 to 1.600
Ionization mode:　ES-

Chan Reaction	Dwell(secs)	Cone Volt.	Col.Energy	Compound
1 : 92.90 > 35.00	0.100	13.0	7.0	MCAA01
2 : 126.90 > 82.90	0.100	17.0	9.0	DCAA01

Function 2
Retention window (mins):　1.300 to 5.000
Ionization mode:　ES-

Chan Reaction	Dwell(secs)	Cone Volt.	Col.Energy	Compound
1 : 160.90 > 116.90	0.100	13.0	6.0	TCAA01

結果

◆ イオンサプレッションの有無と経時変化と再現性の確認

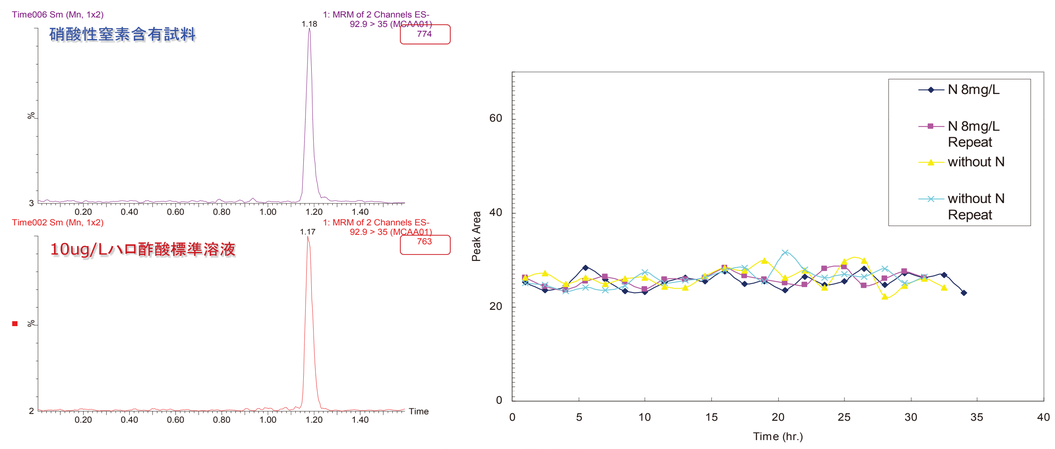
①1.0g/Lの標準溶液の調製
　MCAA,DCAA,TCAA 0.10gを精秤し、ミリQ水で100mLにメスアップ

②50ug/Lの標準溶液の調製
　①の液で100倍希釈後、200倍希釈を行い50μg/Lとした。

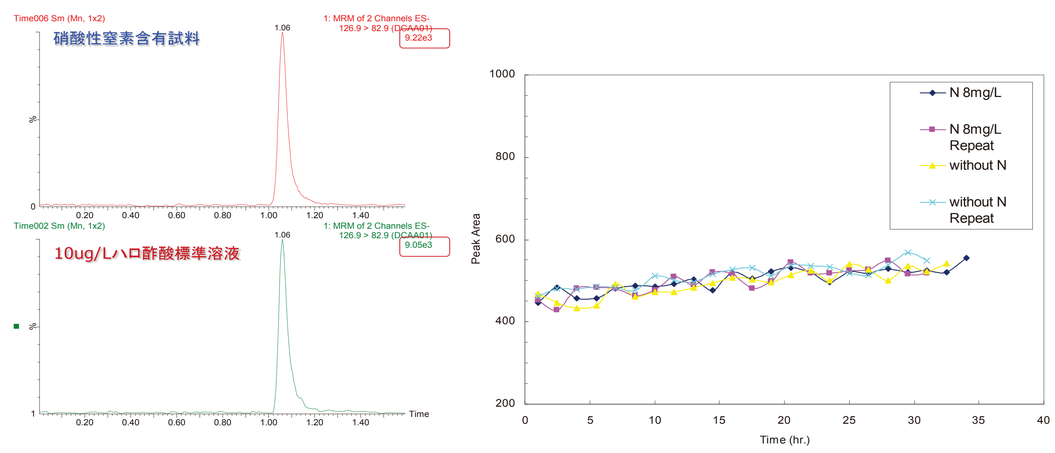
③窒素10mg/Lの調製
　和光純薬　硝酸性窒素1000ppm標準試薬を100倍希釈

④硝酸性窒素含有試料の調製　(ハロ酢酸10μg/L ＋ 窒素8mg/L)
　②液と③液を1:4で混合

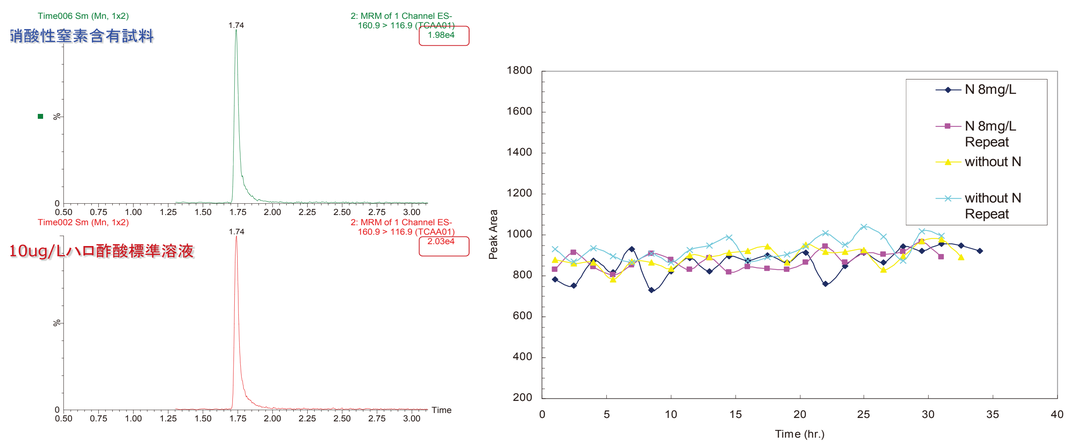
⑤10ug/Lハロ酢酸標準溶液の調製
　②液とミリQ水を1:4で混合



クロロ酢酸



ジクロロ酢酸



トリクロロ酢酸

まとめ

①最適なカラムケミストリを選択することで、3種類のハロ酢酸類について十分な保持が得られた。

②硝酸性窒素8mg/L以下の試料であっても、イオンサプレッションによる感度低下はない（十分な保持）。

③同一バイアルからの繰り返し注入でも、MCAA,DCAA,TCAAともに感度低下はみられず、良好な再現性が得られた。

④硝酸性窒素含有の試料の同一バイアルからの繰り返し注入でもMCAA,DCAA,TCAAともに感度低下はみられず、良好な再現性が得られた。