



Application Note AN-M-016

水中のハロ酢酸の分解 - MS検出器を伴うカップリングイオンクロマトグラフィーによる感度向上

Increased sensitivity thanks to coupling IC with a MS detector

塩素、クロラミン、またはオゾンによる飲料水の消毒時に、潜在的に毒性を持つハロゲン化副生成物が生成されることがあります。消毒剤は、原水中の天然に存在する臭化物および/または有機物と反応し、最も一般的な消毒副生成物(DBP)の1つであるハロ酢酸(HAA)を形成する可能性があります。

HAAは毒性の高い水溶性化合物です。モノハロゲン化酢酸からトリハロゲン化酢酸には、主に臭素およ

び/または塩素が含まれています。人間の健康を保護するために、飲料水中の最大許容レベルが規制されています。現在、EPAは、5つのHAA(«HAA5»)の飲料水(EPA 816-F-09-004)の最大汚染レベルを $60 \mu\text{g/L}$ としています:ジクロロ酢酸(0 mg/L)、トリクロロ酢酸($20 \mu\text{g/L}$)、モノクロロ酢酸($70 \mu\text{g/L}$)、ブロモ酢酸とジブロモ酢酸の両方に汚染レベルが定義されていません。

EPAメソッド557は、質量分析と組み合わせたイオンクロマトグラフィ(IC-MS)によるHAAの分析を指定しており、LODは0.02~0.11 µg / Lの範囲です。このようにして、質量検出による感度の向上により

、HAAを必要な低レベルで分離および決定できます。単一のMSでも、適切な精度で現在のMCLを決定するために高感度が達成されます。

サンプルとサンプル前処理

スパイクされたミネラルウォーターサンプルとスパイクされていないミネラルウォーターサンプルを測定して、汚染された水源をシミュレートします。サンプルには、ブロメート、クロライト、モノクロロ酢酸(MCAA)、モノプロモ酢酸(MBAA)、プロモクロロ酢酸(BCAA)、プロモジクロロ酢酸(BDCAA)、ジプロモ酢酸(DBAA)、ジクロロ酢酸(DCAA)のさま

ざまな濃度の成分が添加されています。)、トリプロモ酢酸(TBAA)、クロロジプロモ酢酸(CDBAA)、およびトリクロロ酢酸(TCAA)。回収率は、スパイクされたサンプルとスパイクされていないサンプルの同等物を比較することによって計算されます。すべてのサンプルは塩化アンモニウムで安定化されています。

実験

測定は、質量分析計(MS)(Waters SQ Detector 2)に接続されたグラジエントポンプを備えたICを使用して行われます。図1)。個々のコンポーネントの分離は、Metrosep A Supp5-250 / 2.0カラムとMetrosepA Supp10カラムガードを組み合わせで実行されます。直径2mmのカラムにより、溶離液の流量が少なくなり、フロースプリッターを追加せずに後続のMSで直接測定できます。移動相の高圧勾

配(水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、およびアセトニトリルの混合物で構成される)は、個々の成分を分離するために最適化されています。

機器の制御とデータの評価はEmpowerで実行されますTM。Empower用のMetrohm Driver 2.1TM この強力なソフトウェアを使用して分析を促進し、もちろん単一のソフトウェアソリューションとしてハイフンでつながれた手法を処理します。

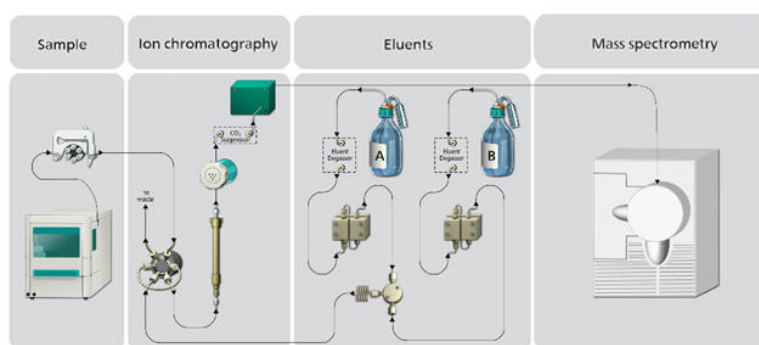


Figure 1. 質量分析によるイオンクロマトグラフィーのハイフネーションのための流路。このアプリケーションには、グラジエントポンプとシーケンシャルサプレッションを備えたイオンクロマトグラフが必要です。溶離液がMSのイオンスプレー性能を妨げないように、抑制が必要です。冷却機能を備えたオートサンプラーは、HAAの経時的な減衰を制限することにより、サンプルの安定性を保証します。質量検出のほかに、導電率検出も同時に行われます。

結果

9つのHAAの分離は40分未満で実行されます。図2は、EPA 816-F-09-004に関連する5つのHAAの分離を示しています。これは、「HAA5」と呼ばれることがよくあります。スパイクテストは、74～124%の範囲内で許容可能な回収率を示します。推定検出限界は、MCAAおよびMBAAに関するEPAメソッド557のEPA要件の範囲内です(それぞれ0.2および0.064 µg/ L)。他の化合物の感度を高めるには

、トリプル四重極MSとのハイフネーションが必須であり、EPA557を完全に満たすために使用できます。ただし、5つのHAA(DCAA、TCAA、MCAA、MBAC、およびDBAA)の飲料水の最近の最大汚染レベル(EPA 816-F- 09-004)は、合計で60 µg/ Lです。推定LODと比較して(表1)、これらは2桁低く、飲料水の水質測定に対する現在のシングル四重極IC-MSメソッドの適合性を示しています。

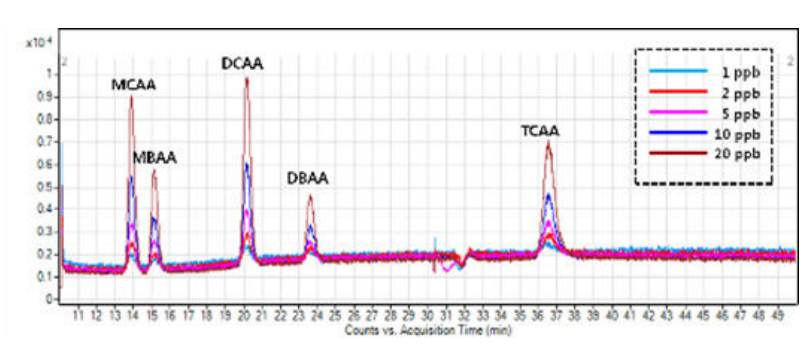


Figure 2. 超純水中の25 µg/ LHAAの複数のマスチャネルのオーバーレイ（注入量100 µL）。質量特異的シグナル検出は、個々のHAAの特異性を高め、ピークのオーバーラップを回避し、個々の化合物の感度を高めます。

表1. 信号対雑音比の3倍に基づくハロ酢酸の推定検出限界(LOD)。

分析物	LOD(µg/ L)
MCAA	0.045
MBAA	0.045
DCAA	0.45
BCAA	0.60
DBAA	0.15
TCAA	1.5
BDCAA	1.5
CDBAA	1.5
TBAA	1.5

結論

イオンクロマトグラフィと質量分析の組み合わせは、低い検出限界を達成し、分析の特異性を高めるための理想的な組み合わせです。独自のMetrohm Suppressor Moduleは、イオンスプレーとMS仕様に適したものにするために、ポストカラム抑制によ

って溶媒が変更されるため、溶離液の選択に高い柔軟性を提供します。多くの異なるアプリケーション、特に環境分野では、この組み合わせにより、他の手法よりも詳細な洞察が得られ、アプリケーションの分野が大幅に拡大します。

Internal reference: AW IC FR6-0120-062019

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



940 Professional IC Vario ONE/ChS/PP/HPG

940 プロフェッショナル IC Vario ONE/ChS/PP/HPG はケミカルサプレッション、サプレッサー再生のためのペリスタリックポンプ、バイナリー高圧グラジエントを備えたインテリジェントコンパクトIC装置です。942 拡張モジュールを使用することでクォーターグラジエントシステムにまで拡張することができます。この装置は任意の分離メソッドおよび検出メソッドによって使用することができます。

典型的な使用領域:

- ケミカルサプレッションによる陰イオンの測定のためのグラジエント使用



Metrosep A Supp 5 - 250/2.0

Metrosep A Supp 5 - 250/2.0は、複雑な分離問題も容易かつ再現可能に解決できる、マイクロボア高性能分離カラムです。このカラムの適用範囲は、標準陰イオンの証明にとどまりません。Metrosep A Supp 5 - 250/2.0は、最低検出限界値および少ない溶離液消費量と、最高の分離性能の組み合わせが必要とされる状況で常に使用されます。

溶離液の流量がごく少ないため、このカラムは特にIC-MSカップリングに適しています。



889 IC Sample Center – cool

889 IC サンプルセンタ – cool は、使用できるサンプルがごく少量である場合の適切なオートメーションのソリューションです。889 IC サンプルセンタに対して本製品は更に冷却機能を有しているので、生化学的に重要な、または熱化学的に不安定なサンプルに最適なサンプルチェンジャーです。



MSM Rotor A

Suppressor rotor for all IC instruments with MSM (Metrohm Suppressor Module)



Remote Box

For connection of a barcode reader and a PC keyboard to the KF Coulometer and to Titrinos