

LC/MS を用いた分析法開発(1)

－フェノバルビタール－

仁平雅子, 吉澤 正, 宇野健一

1.はじめに

これまで当研究室における化学物質の分析はほとんどが GC/MS による機器分析が占めていた。LC/MS の分析感度の向上とともに GC/MS で分析が困難であった難揮発性や熱分解性の化学物質に対しても分析が可能であるなどの利点を有しているため、近年、LC/MS が上水試験法などの公定法に採用されだした。

ここでは化学物質排出把握管理促進法の第二種指定化学物質に指定されている向精神薬のフェノバルビタールの水質の LC/MS を用いた分析法を検討したので報告する。

2.分析条件および検討内容

2.1 分析方法の概要

水試料 0.5 L を固相カートリッジ(Sep-Pak Plus PS-2)に通水し、フェノバルビタールをメタノールで溶出する。濃縮後、LC/MS-SIM 法で定量する。分析フローを図 1 に示した。

2.2 LC/MS 条件

機器及び条件は表 1 のとおりである。

3.結果

3.1 装置検出下限(IDL)

機器の IDL 測定結果を表 2 に示した。

3.2 測定方法の検出下限(MDL), 定量下限(MQL)

分析法の MDL 測定結果を表 3 に示した。

3.3 環境水への適用

養老川浅井橋及び東京湾富津海岸の水を試料として本分析法を適用した。両試料からフェノバルビタールが検出されたが、微量であり、確認イオンを設けて測定することも難しいため、さらに選択性の高い LC/MS/MS 測定での確認を試みた。分析結果を

表 4 に、分析条件を表 5 に示した。分析値は LC/MS、LC/MS/MS とも同程度の値であり、環境水から検出されることが確認された。LC/MS での測定では図 2 のようにピーク付近に妨害ピークが出現することが多く、LC/MS/MS ではそれらのピークが消失するが、図 3 のように約 6 倍感度が悪い。なお、ここでは 3L の試料を 6 つの固相でそれぞれ抽出した後にあわせて、0.5mL まで濃縮して、分析試料とした。今後、機器条件の更なる最適化とサロゲートを用いた濃縮率を上げることで、LC/MS と同程度の検出下限値での LC/MS/MS による分析法を検討する予定である。

4.まとめ

開発した分析法により、水試料中に数 ng/L レベルで存在するフェノバルビタールの定量が可能となり、県内公共用水域から微量ではあるが検出された。

なお、本事業は平成 17 年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したものである。

表 1 LC/MS 条件

MS機種名: Waters Quattro micro API
LC機種名: Waters alliance 2695
(LC条件)
カラム: waters社製 SunFire C ₁₈ (2.1 mm×150 mm×3µm)
移動相: A: メタノール, B: 10 mM酢酸アンモニウム水溶液
0min A: B=30:70
0→15min A: 30% → 95% linear gradient
15→20min A: B=95:5
20→40min A: B=30:70
流量: 0.2 mL/min
カラム温度: 40℃
注入量: 20µL
(MS条件)
キャピラリー電圧: 3 kV
コーン電圧: 25 V
デソルベーションガス流量: N ₂ 600 L/Hr
コーンガス流量: N ₂ 50 L/Hr
ソース温度: 120℃
デソルベーション温度: 350℃
イオン化法: ESI(-)-SIM
モニターイオン: m/z 231

表 2 装置検出下限 (IDL) の算出 (Waters Quattro micro API)

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
フェノバルビタール	0.85	0.5	1	1.7

表 3 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)

物質	試料量 (L)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
フェノバルビタール	0.5	1	2.2	5.6

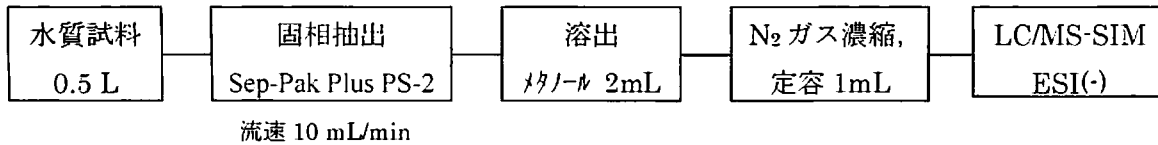


図 1. 分析フロー

表 4 分析結果 (ng/L)

方法	水域	養老川	東京湾
	地点	浅井橋	富津海岸地先
LC/MS/MS		5.2	3.4
LC/MS		7.9	2.5

表 5 LC/MS/MS 条件表

(LC条件)
注入量: 25 μ L
(MS条件)
コリジョン電圧: 12 V
モニターイオン: m/z 231 \rightarrow 188
注) LC/MS 条件と同じものは省略

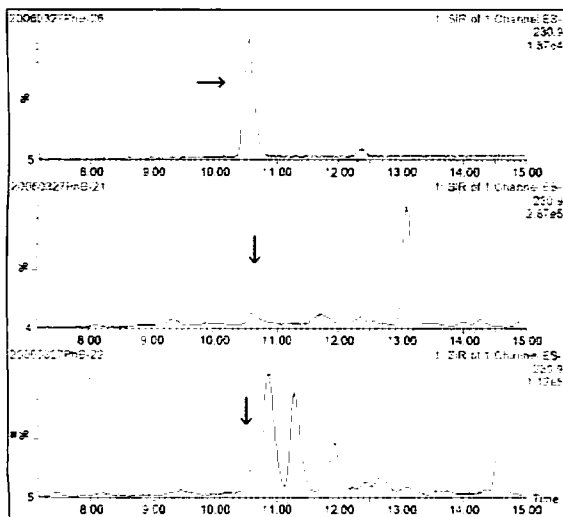


図 2 LC/MS のクロマトグラム (MS/MS との比較実験)
(上段: 標準液 5ng/mL, 中段: 浅井橋, 下段: 富津海岸地先)

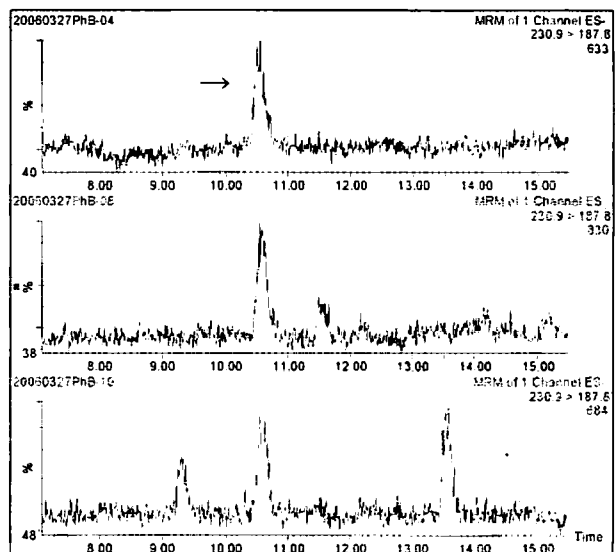


図 3 LC/MS/MS のクロマトグラム
(上段: 標準液 25ng/mL, 中段, 下段は図2と同じ)