

LC/MS を用いた分析法開発 (8)

- 2-クロロアニリン, 3-クロロアニリン, 4-クロロアニリン -

清水 明 吉澤 正 杉山 寛*

(* : 千葉県環境生活部水質保全課)

1 はじめに

千葉県環境研究センターでは環境省が実施する「化学物質環境実態調査」に参画し、2005 年度からは「化学物質分析法開発調査」において環境中に残留する微量化学物質の LC/MS を用いた分析法の開発を行っている。

今回、工業原料や医薬品原料、樹脂架橋剤等として使用されているクロロアニリンについての分析法(水質)を検討したので報告する。なお、今回はクロロアニリンの3位置異性体の同時分析を可能した分析法である。

2 分析方法の概要

2・1 LC/MS 用試験液の調製

水試料に内標準物質(サロゲート)を添加し、固相カートリッジ(Oasis HLB)に通水してクロロアニリンを抽出する。Oasis HLB の下段に固相抽出管(Oasis MCX)を連結し、上段の Oasis HLB からメタノールで溶出したクロロアニリンを、下段の Oasis MCX に吸着させる。Oasis HLB を取り外し、Oasis MCX に 0.1%アンモニア/90%メタノール溶液を通液し、2mL に定容して試験溶液とした。これを LC/MS/MS-SRM(ESI-Positive)法で定量する。分析フローを図 1 に示した。

2・2 LC/MS 測定条件

LC/MS は、Waters Alliance 2695/Quattro micro API を使用した。測定条件を表 1 に示した。

3 結果

3・1 クロロアニリンのマススペクトル

標準物質のマススペクトル及びクロロアニリン(m/z 128.1)のプロダクトイオンのマススペクトルを図 2 に示した。

3・2 装置検出下限値(IDL)及び分析法の検出下限値(MDL), 定量下限値(MQL)

IDL, MDL, MQL を表 2 に示した¹⁾。2-クロロアニリンと 3-クロロアニリンの MDL は、「化学物質分析法開発調査」において要求された分析法の下限値*を満たしていた。

3・3 環境水への適用

河川水(養老川:浅井橋)及び海水(袖ヶ浦市中袖地先)試料について分析を行った。河川水及び海水試料から 3-クロロアニリン, 4-クロロアニリンが、定量下限値未満であるが検出された。2-クロロアニリンは、どちらの試料も未検出であった。

環境水試料分析時の注意点として、クロロアニリンの標準品をこれらの環境水に添加すると濃度低下が認められ、河川水では 7 日間保存すると 70%以下となる異性体もあるため、採水後はすみやかな試料の前処理(LC/MS 用試験液の調製)が必要であった。

4 まとめ

開発した分析法により、環境水中に存在する 2-クロロアニリンは 50 ng/L 程度まで、3-クロロアニリン, 4-クロロアニリンは 5.0 ng/L 程度まで、同時分析により定量が可能となった。

本事業は環境省による平成 22 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り、その詳細については「平成 22 年度化学物質分析法開発調査報告書²⁾」に記載されている。

参考文献

- 1) 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 20 年度版), 2) 化学物質と環境「平成 22 年度 化学物質分析法開発調査報告書」環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, pp.111-119. (2009.3) 発調査報告書」環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, (印刷中)

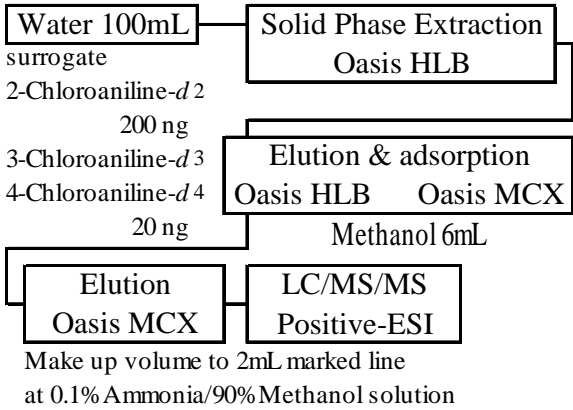


図 1 分析フロー

表 1 Waters Alliance 2695/Quattro micro API の測定条件

[LC]
 Column : SUPELCO Ascentis RP-Amide (2.1 mm×150 mm×3 μm)
 Mobile phase : A; Water B; MeOH C; 3% HCOOH
 0 min A:B:C = 50:40:10
 0 6.0 min B:40 90 linear gradient (A:50 0 C:Fixed)
 6.0 10.0 min A:B:C = 0:90:10
 Flow rate : 0.2 mL/min Column temp. : 40 Injection Vol. : 5 μL
 [MS]
 Ionization mode : ESI-Positive Measurement mode : SRM
 Capillary : 0.5 kV Cone : 35 V Collision : 18 eV
 Source temp. : 120 Desolvation temp. : 450
 Cone gas flow : N₂ 50 L/hr Desolvation gas flow : N₂ 700 L/hr

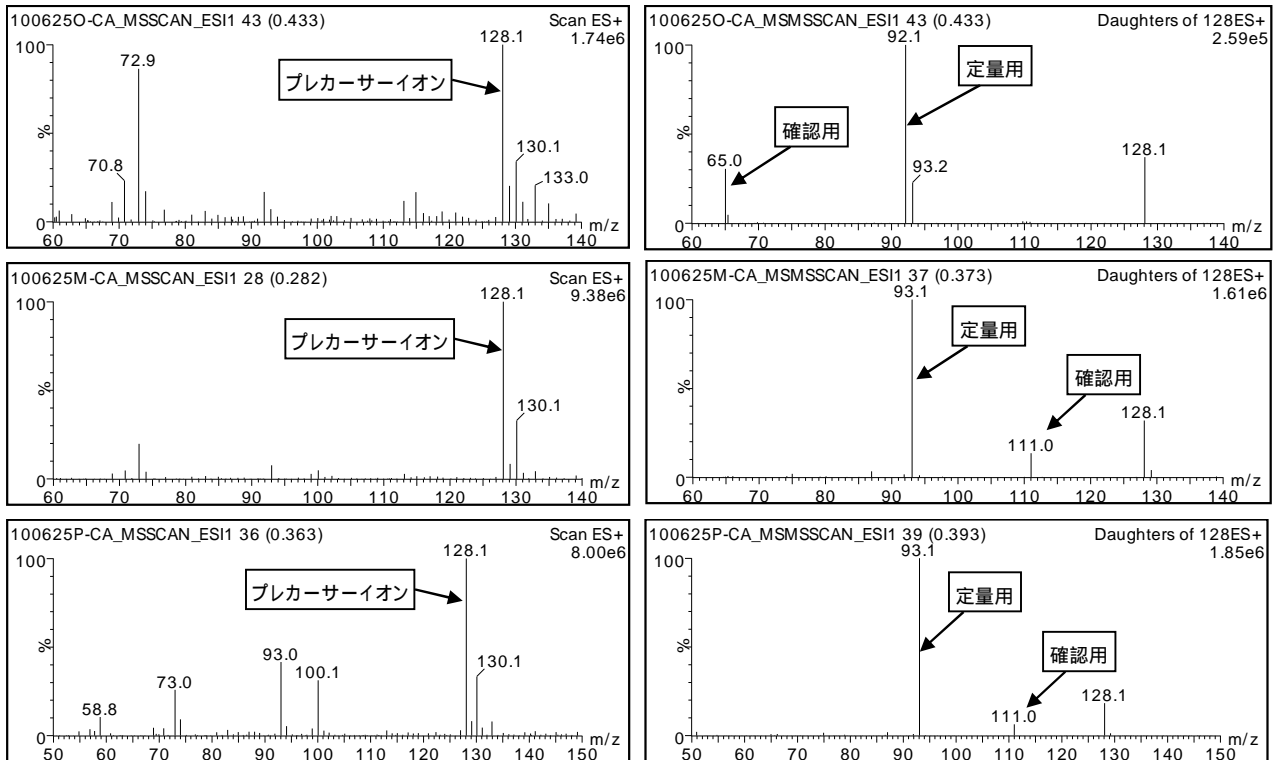


図 2 クロロアニリンのマススペクトル(左)及び m/z 128.1 のプロダクトイオンのマススペクトル(右)
 (上段 : 2-クロロアニリン 中段 : 3-クロロアニリン 下段 : 4-クロロアニリン)

表 2 IDL 及び MDL・MQL

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL (ng/mL)	IDL試料換算値 (ng/L)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	*要求下限値 (ng/L)
2-クロロアニリン	0.100	2.0	0.61	12	20	52	0.030
3-クロロアニリン	0.100	2.0	0.073	1.5	1.9	4.9	0.0032
4-クロロアニリン	0.100	2.0	0.060	1.2	1.8	4.7	*

* 4-クロロアニリンは「化学物質分析法開発調査」の対象物質ではないため、要求下限値は未設定。