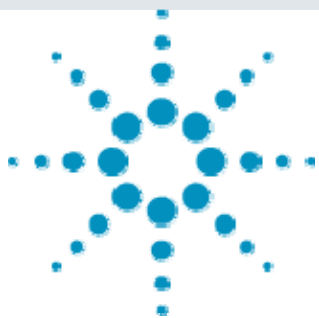




Agilent 6460 による環境水中 有機スズ化合物の分析



＜要旨＞環境試料中トリブチルスズ(TBT)、トリフェニルスズ(TPT)のLC/MS-MSによる高感度分析法を開発し、環境水中TBT,TPTの分析に適応しました。SRM法による河川水中TBT及びTPTの検出限界は0.0012及び0.0004ppbであり、環境試料を濃縮せず直接分析が可能でした。

Key Words: 有機スズ、TBT、TPT、LC/MS-MS、環境水

1. はじめに

トリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ(TPT)等の有機スズ化合物は、以前は船舶防汚塗料や漁網防汚剤など、主に水環境で使用されてきました。しかし、水生生物に対する毒性及び内分泌攪乱作用の強さが懸念され現在では製造、輸入および使用はほとんどされていませんが、現在でも多くの沿岸地域では有機スズ化合物が検出されています。有機スズ化合物の分析には、通常GC/FPDやGC/MSが用いられていますが、これらの装置を用いた分析には、液-液分配や誘導化を要するため、作業の効率性に問題があります。そこで、有機スズ化合物の中でも特に水生生物への毒性が懸念されるTBT及びTPTについて、LC/MSMSを用いた分析法を紹介します。

2. 装置及び測定条件

LC/MSMSにはAgilent Technologies製Agilent1290 Infinity LC、Agilent6460 Triple Quad LC/MS(LC/MS-MS)を用い、イオン源にはAgilent Jet Stream(AJS)を使用した正イオンモードで測定を行いました。分析用カラムにはAgilent Technologies製ZORBAX Eclipse Plus C18(100mm,2.1mm,1.8 μ m)を使用し、移動相はアセトニトリル及び0.1%ギ酸/10mMギ酸アンモニウム水溶液を用いました。LC/MSMSは高感度分析に有効なSRM法を使用し、各有機スズのプリカーサーイオンは分子イオンを選択し、プロダクトイオンは図.1に示しましたTPTとTBTのプロダクトイオンスキャンによるMSMSスペクトルから $m/z=197$:[M-2(C₆H₅)]⁺:TPT, $m/z=179$:[M-2(C₄H₉)]⁺:TBTとしました。河川水は0.2 μ mのフィルターろ過のみ行い、直接大量(100 μ L)に注入しました。その他詳細な分析条件は表.1に示しました。

表.1 TPT,TBTの分析条件

LC	: Agilent 1290LC
Column	: ZORBAX Eclipse Plus C18(100mm,2.1mm,1.8 μ m)
Mobile phase	: A: 0.1% HCOOH +10mM MHCOONH_4 , B: ACN 30%B---(15min)---100%B
Column temp	: 40 $^{\circ}\text{C}$
Sample volume	: 100 μL
Flow rate	: 0.2mL/min
MS	: Agilent 6460 LC-MS
Ionization	: AJS (Positive)
Drying gas	: 10L/min at 350 $^{\circ}\text{C}$
Sheath gas	: 12L/min at 400 $^{\circ}\text{C}$
Nebulizer gas	: 345kPa
Fragmentor	: 100V
SRM transition	: $m/z=351 \rightarrow 197$ (TPT), $m/z=291 \rightarrow 179$ (TBT)
Collision energy	: 25eV(TPT), 5eV(TBT)

注) Agilent 1290は100 μL 注入にはオートサンプラーの改良が必要です。

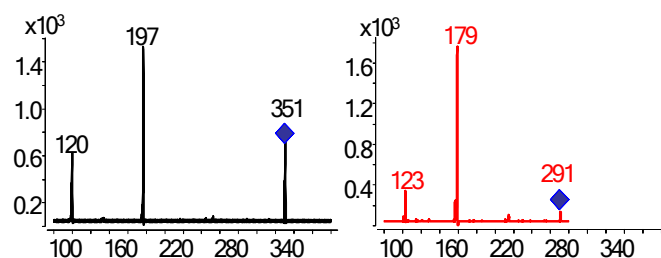


図.1 TPT,TBTのMSMSスペクトル

3. 結果

TPT,TBTの0.02ppb標準溶液でのSRMクロマトグラムは図.2に示しました、検出されたピークのS/N比は147:TPT及び87:TBTであり、S/N=3を検出限界とした場合、各有機スズの検出限界は表.2の通り0.0004及び0.0006ppbと1ppt以下でした。また、直線性は図.3に検量線を示しましたが、両有機スズ共に決定係数は0.9994と良好でした。表.2には標準溶液での感度及び直線性結果を示しました。



Agilent Technologies

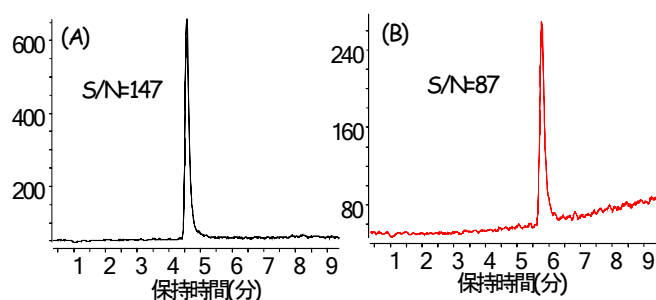


図.2 TPT(A)及び TBT(B)の標準溶液での SRM クロマトグラム(濃度:0.02ppb)

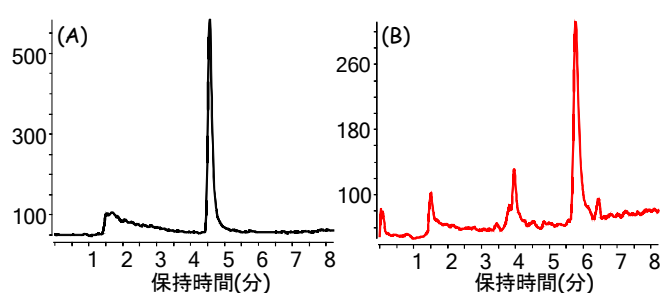


図.4 河川水中 TPT(A)及び TBT(B)の SRM クロマトグラム(添加量:0.02ppb)

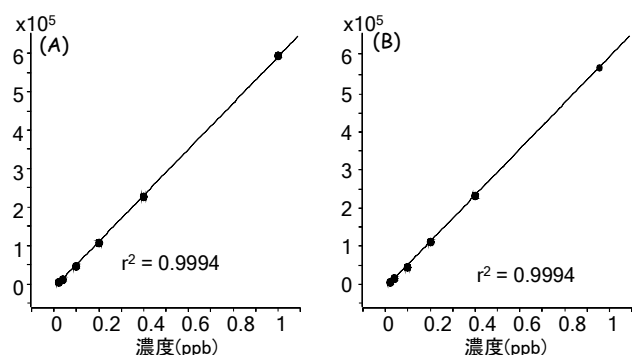


図.3 TPT(A)及び TBT(B)の検量線

表.2 TPT 及び TBT 標準液での感度及び直線性

LC/MSMS	S/N 0.02ppb	検出限界 S/N=3	直線性 $r^2(1\sim0.02\text{ppb})$
TPT	147	0.0004	0.9994
TBT	87	0.0006	0.9994

図.4 には河川水に TBT 及び TBT 標準液を添加した試料を直接大量注入(100 μ L)した際の SRM クロマトグラムを示しました。TBT のクロマトグラムは若干、試料由来のピークが検出されましたが、LC/MS でしばしば問題となる顕著なイオン化阻害は観察されず、S/N 比は 147(TPT)及び 50(TBT)でした。また、回収率は直接大量注入法であることからイオン化阻害が観察されなかった結果、93%(TPT)及び 101%(TBT)と良好な結果でした。また $n=5$ での再現性に関してはクロマトグラムを示しませんでした、相対標準偏差で 5.2%(TPT)及び 6.3%(TBT)でした。

表.3 TPT 及び TBT の河川水中での感度及び回収率

LC/MSMS	S/N 0.02ppb	検出限界 S/N=3	回収率(RSD)
TPT	147	0.0004	93(5.2%)
TBT	50	0.0012	101(6.3%)

4.まとめ

今回、LC/MSMS 法を用いた河川水中 TPT 及び TBT の分析法を検討した結果、SRM 法を用いた LC/MSMS により高感度分析が可能となり、試料濃縮なく 100 μ L の大量直接注入で 1ppt 以下の測定が可能でした。また、河川水中での TPT と TBT の測定に関しても、試料濃縮過程がないことから試料マトリックスや濃縮過程でコ混入する物質によるイオン化阻害も認められませんでした。従って、非常に簡便な試料調製で河川水中の TPT 及び TBT の微量測定が可能でした。

【LCMS-201108TK-003】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp