

# LC/MSによるクロロアニリンの 分析法の検討

千葉県環境研究センター

廃棄物・化学物質研究室

清水 明 吉澤 正

(第14回 日本水環境学会シンポジウム 2011/9/11)

# 【はじめに】

化学物質環境実態調査「分析法」  
水質中のクロロアニリンの分析

スライドでは

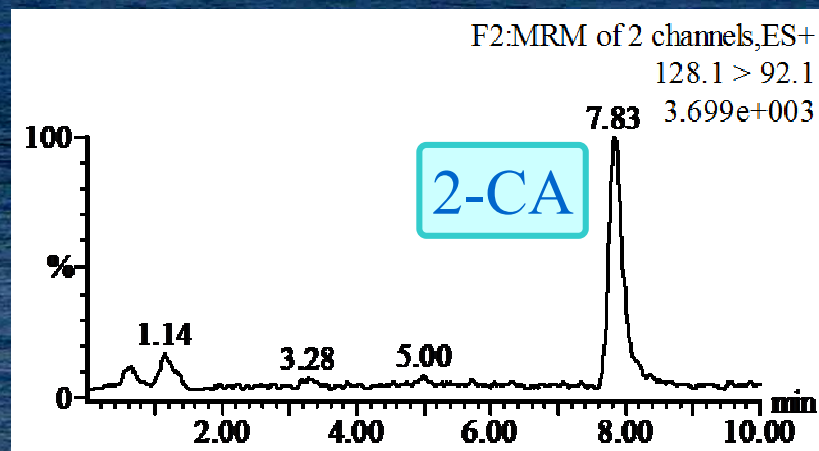
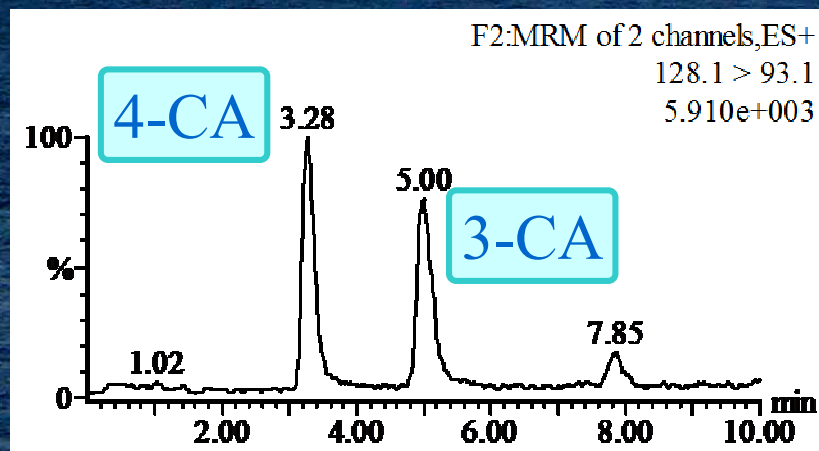
2-CA、3-CA、4-CAと、  
と略します。

〈対象物質〉

*o*-クロロアニリン (2-クロロアニリン) *m*-クロロアニリン (3-クロロアニリン)

*p*-クロロアニリン (4-クロロアニリン)

[ LC/MSにより3異性体を同時分析、定量 ]



# ククロアニリン

アニリンの*o*-、*m*-、*p*-位にCl基が置換した3個の位置異性体が存在する。

## 【物性】

*o*-ククロアニリン      *m*-ククロアニリン      *p*-ククロアニリン

[ モノイソピック質量 ]

127.018

[ 融 点 ]	-1.94°C	-10.4°C	72.5°C
[ 沸 点 ]	208.84°C(decomposition)	230.5°C	232°C
[ 比 重 ]	1.2114 ( $d_4^{20}$ )*	1.2150 ( $d_4^{20}$ )*	1.169 ( $d_4^{20}$ )*
[ 蒸 気 圧 ]	0.034 kPa (25°C)	0.0156 kPa (25°C)	0.027 kPa (25°C)
[ 対水溶解度 ]	8.76 g/L (25°C)	5.44 g/L (25°C)	5.44 g/L (25°C)
[ log Pow ]	1.90	1.88	1.83

*o*-ククロアニリン : 医薬・農薬中間原料、樹脂架橋剤

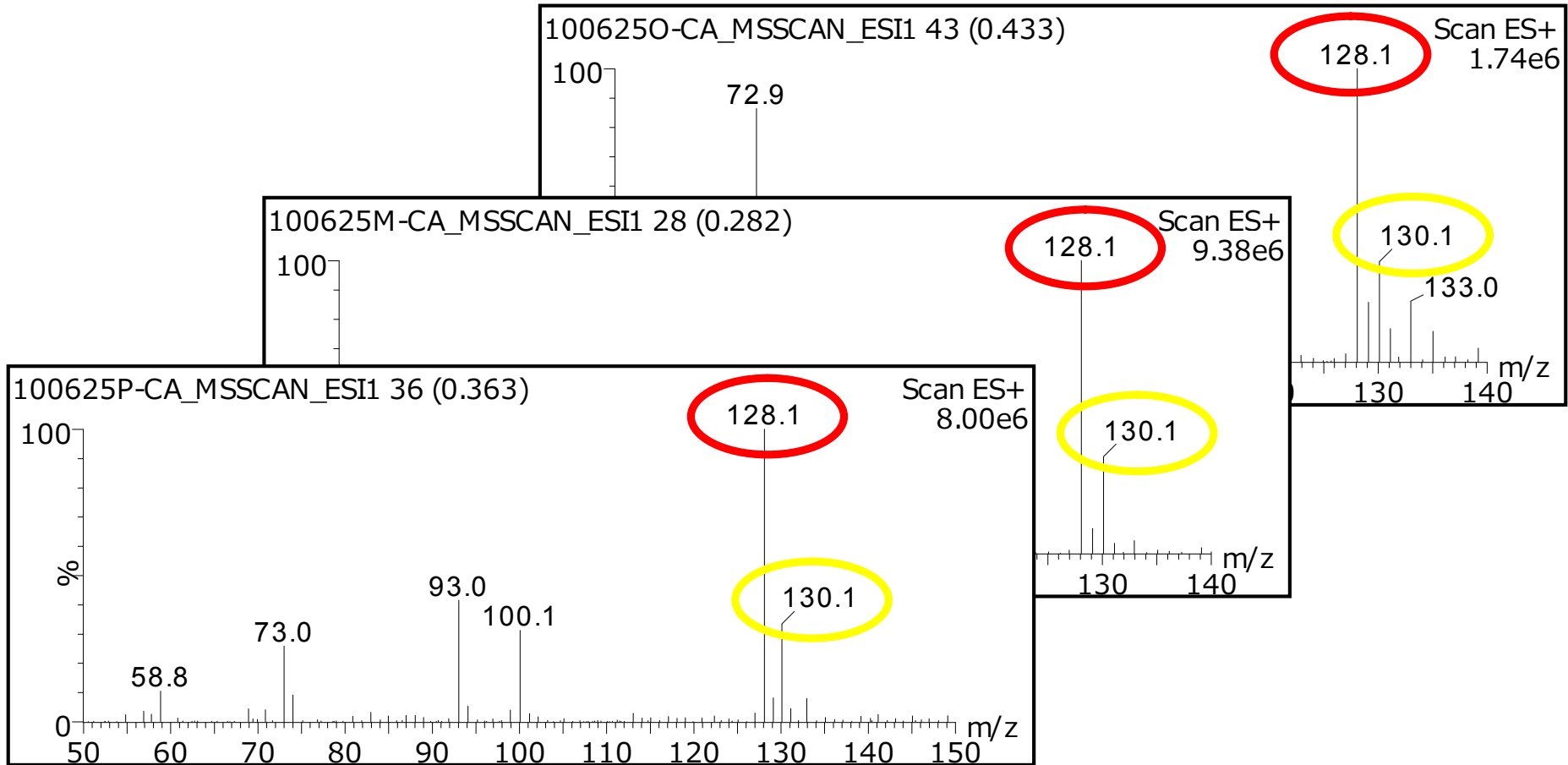
*m*-ククロアニリン : 染料中間体

*p*-ククロアニリン : 染料中間体、医薬原料、農薬原料、樹脂架橋剤

# 【検討内容1】

## LC/MS条件の検討

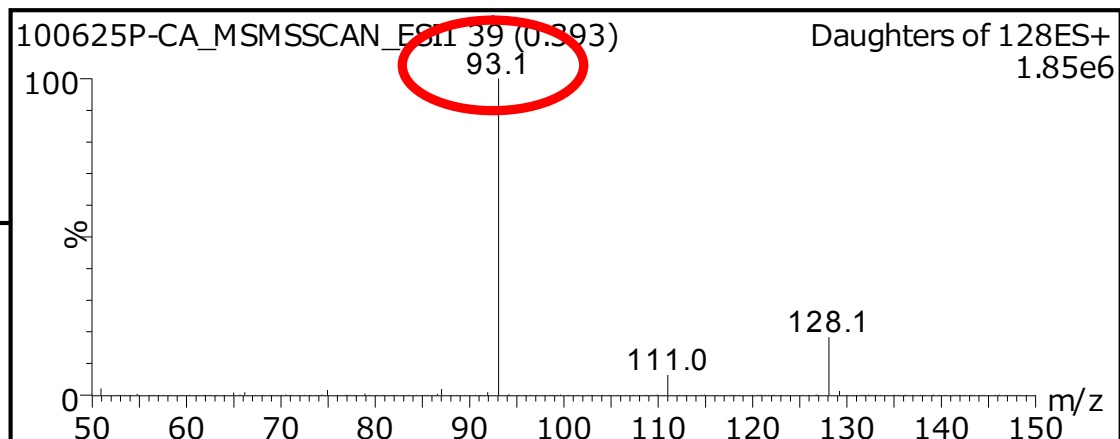
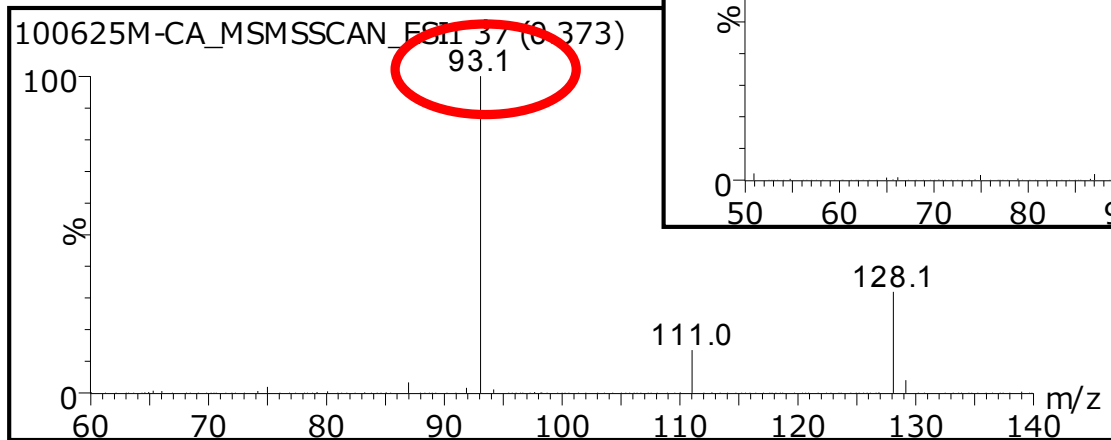
### 〈クロロアニリンのMSスペクトル〉



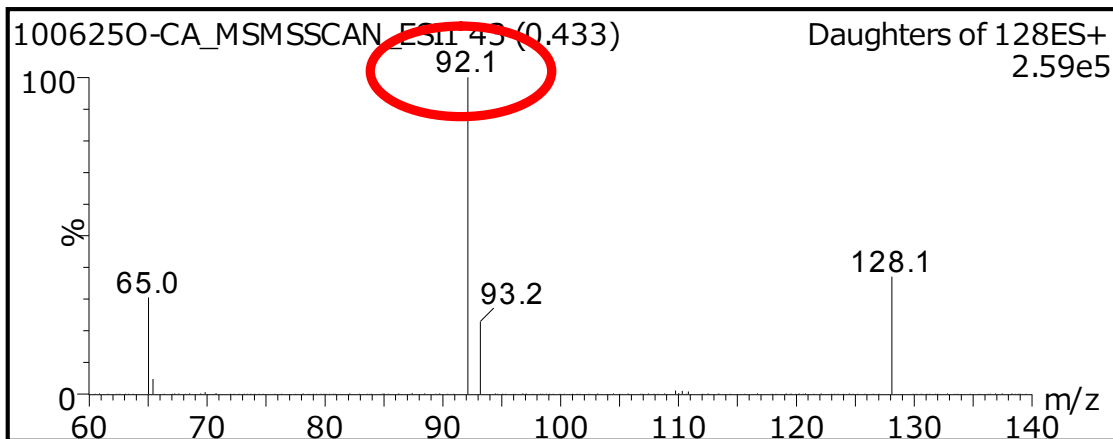
ESI Positiveで $m/z$ 128にM+1のスペクトル

# 〈 $m/z$ 128.1のプロダクトイオンのマススペクトル 〉

3-CA



4-CA

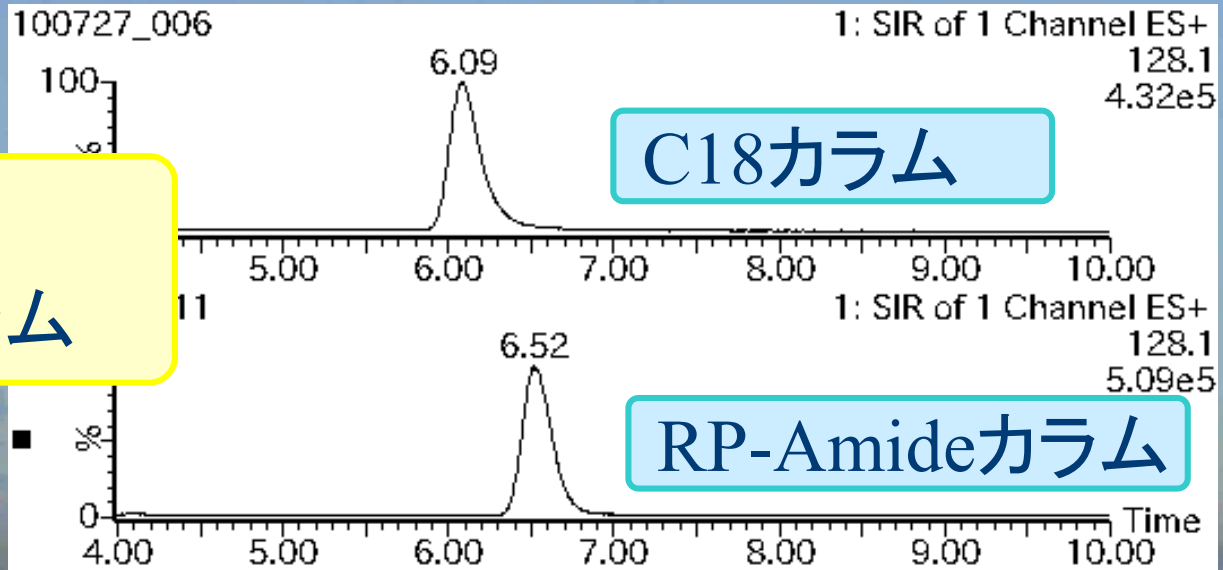


2-CA

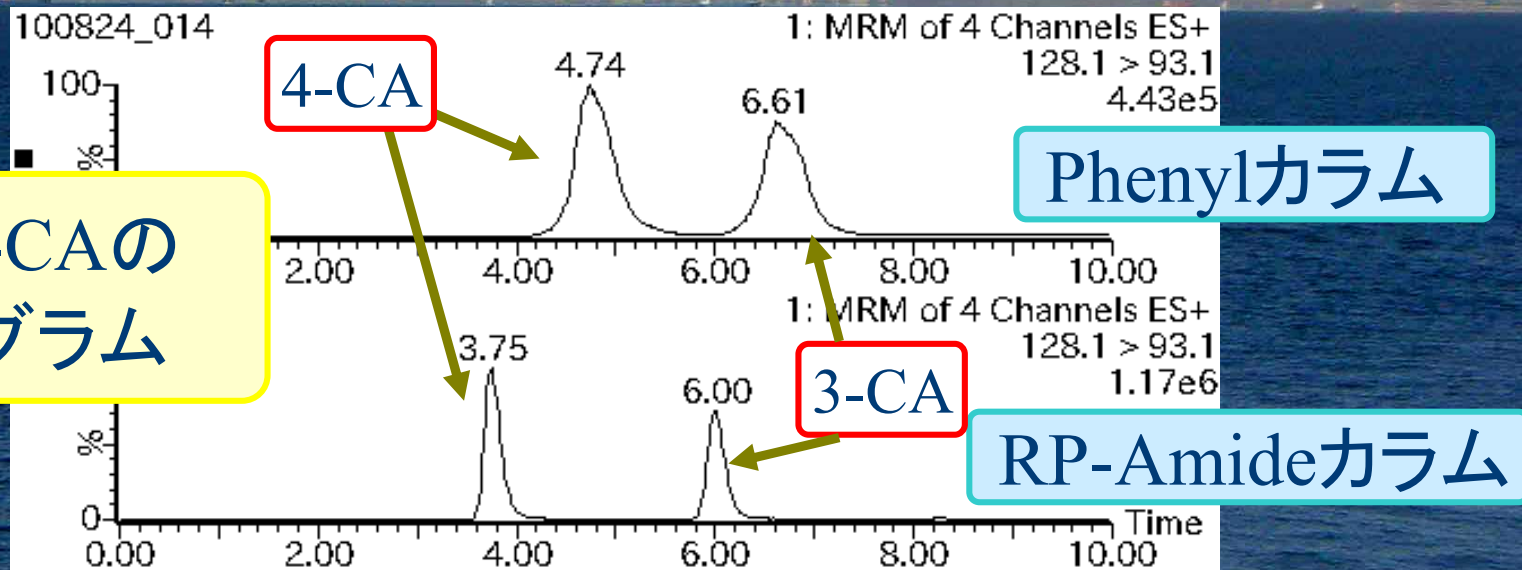
# 〈 LCカラムの選択 〉

移動相: 0.1%ギ酸-水-メタノール

3-CAの  
クロマトグラム



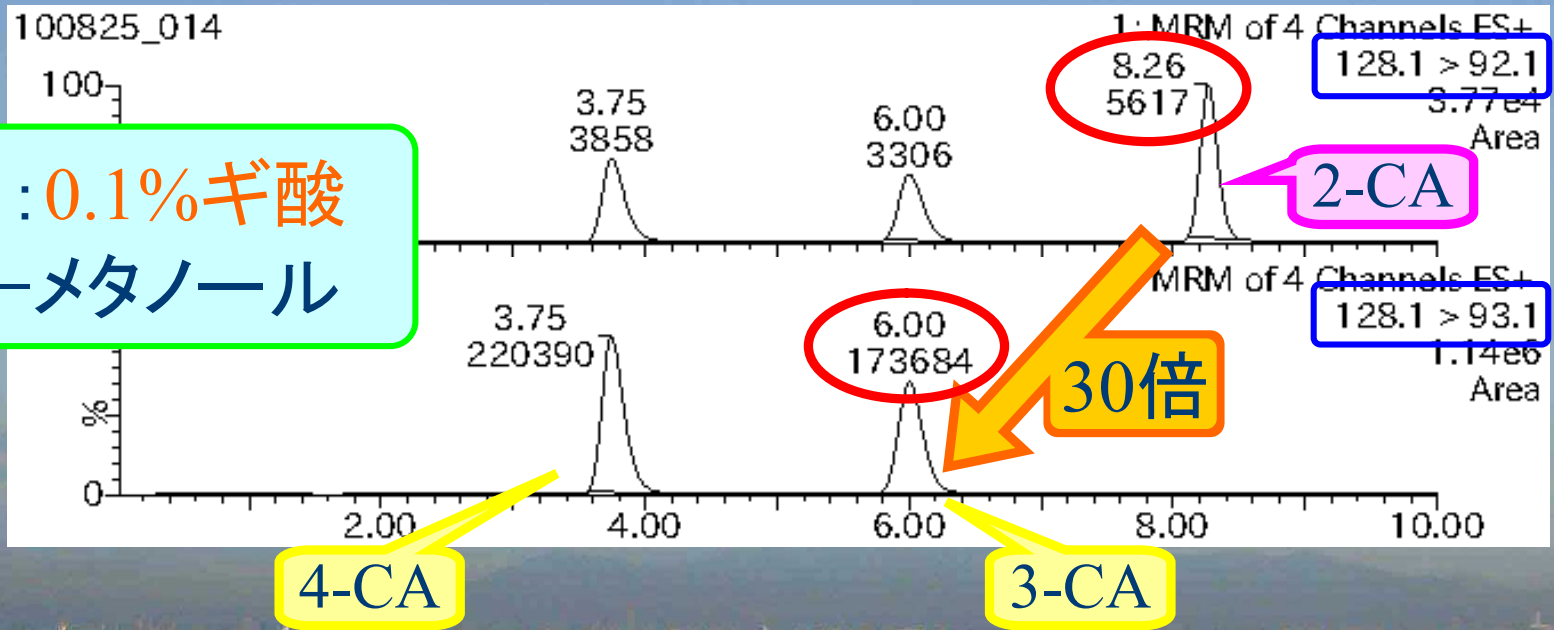
3-CA, 4-CAの  
クロマトグラム



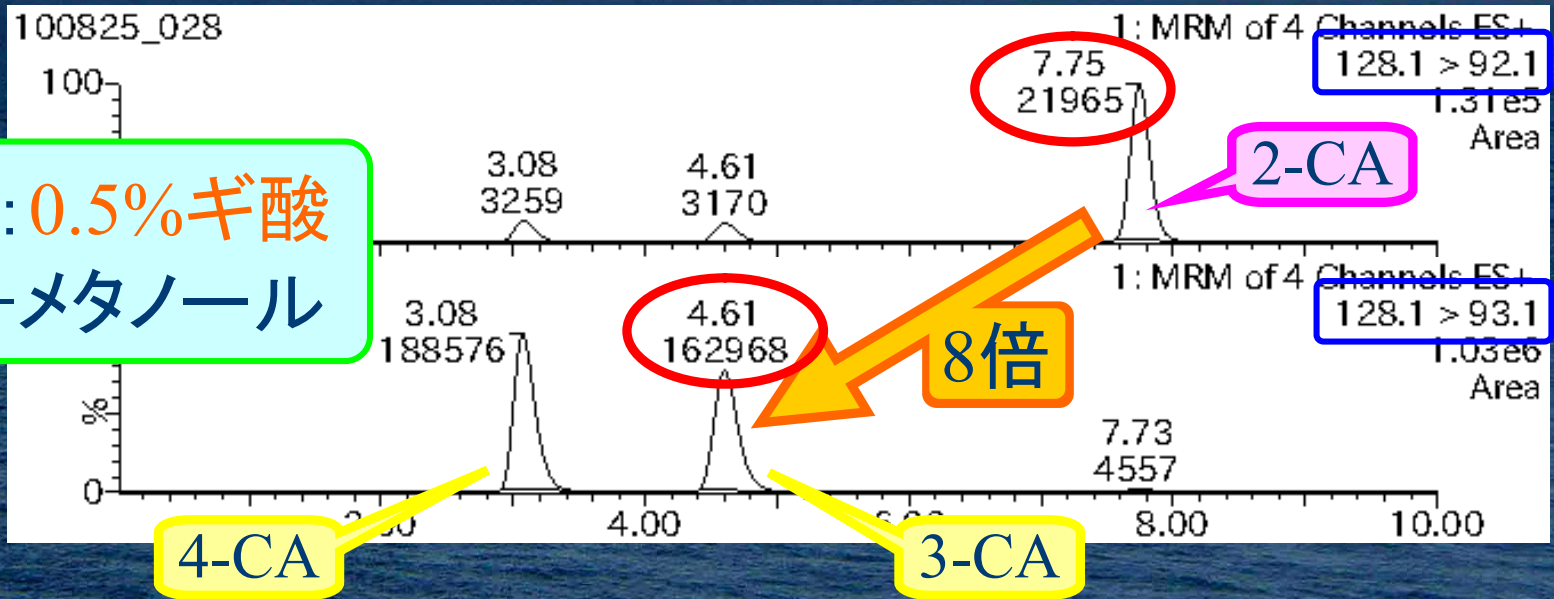
# 〈 MSの感度について 〉

## 移動相のギ酸濃度を検討

移動相: 0.1%ギ酸  
-水-メタノール



移動相: 0.5%ギ酸  
-水-メタノール



# < MSの感度について >

## 移動相のギ酸濃度を検討

2-CAの感度が足りない

カラムが劣化

		ギ酸濃度	
		0.1%	0.5%
感度	2-CA	悪い	良くなる
	3-CA 4-CA	良い	少し悪くなる
リテンションタイム	2-CA	8分台	約0.5分前へ
	3-CA 4-CA	3-CA 6分	約1.5分前へ

化学物質環境実態調査「分析法開発調査」において要求されている(目標とする)感度は

2-CA	3-CA	4-CA
30 ng/L	3.2 ng/L	なし

10倍

移動相を0.3%ギ酸-水-メタノールとする

2-CAと3-CAの感度の差は約10倍

検量線の 濃度範囲	2-CA	2 ~ 100 ng/mL
	3-CA 4-CA	0.2 ~ 10 ng/mL

1.8 ng/L

1.9 ng/L

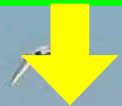
20 ng/L

MDLは

# 【検討内容2】

## 抽出・精製条件の検討

OasisHLBの添加回収: クロロアニリン標準品を添加した試料を抽出して、MeOHで溶出すると、回収率は0-5 mL分画でほぼ100%



窒素吹き付け濃縮

0-5 mL分画の回収率

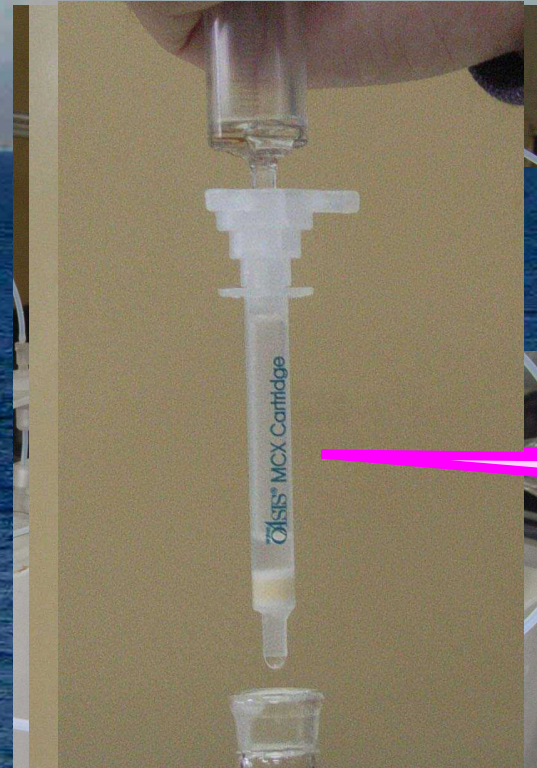
2-CA	3-CA	4-CA
8%	31%	34%

加温に~~×~~る分解

容器~~×~~の吸着

窒素吹き付け濃縮をしない方法

OasisHLBから溶出した、MeOH溶液中のクロロアニリンをOasisMCXに吸着させて、少量の塩基性溶媒(1~2 mL程度)で溶出してLC/MS用試験液とする。



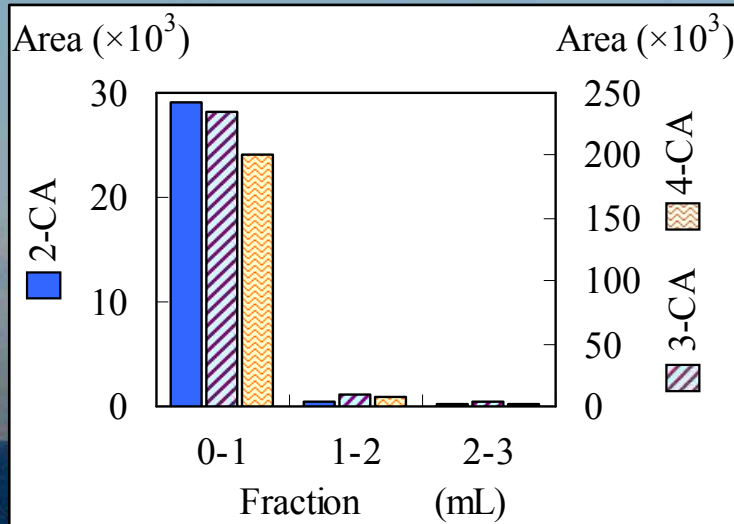
MCX

# 【検討内容2】

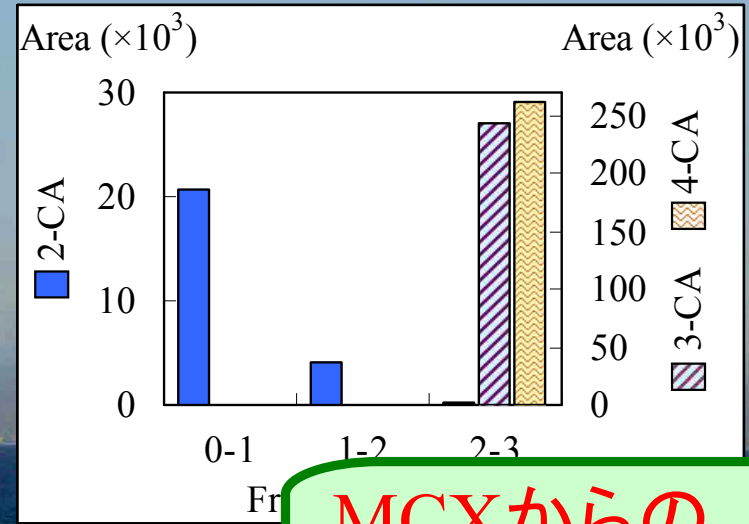
## 抽出・精製条件の検討

[ アンモニア濃度による溶出分画とMSの感度への影響 ]

OasisMCXからの溶出分画 (各フラクションの面積値)



0.125% NH<sub>3</sub>/80% Acetoneで溶出



0.025% NH<sub>3</sub>で溶出

MCXからの  
溶出溶媒とした

アンモニアによるLC/MS測定時の感度低下の割合 (%)

90% MeOH 溶液の応答値

0.1% NH<sub>3</sub>/90% MeOH 溶液の応答値

1% NH<sub>3</sub>/90% MeOH 溶液の応答値

2-CA	100	97	73
3-CA	100	90	46
4-CA	100	68	21

# 【環境水中におけるクロロアニリンの濃度低下】

河川水に添加したクロロアニリンの残存率 (%)



OasisHLB — MCXで抽出・精製した試験液の状態であれば、7日間保存しても濃度低下は認められない。

LC/MSでの測定が直ちにできない場合でも、抽出・精製操作を行っておく必要がある。

# 【まとめ】

〈 残してしまった検討課題 〉

窒素ガス濃縮時にクロロアニリンは揮発(蒸散)していなかったのか？

0.1%濃度のNH<sub>3</sub>溶液をそのままLC/MS用の試験液としてよかったのか？

## NH<sub>3</sub>の揮発によるMSの感度変動

- 標準液も0.1%NH<sub>3</sub>/90%MeOH溶液として、条件を揃える。
- サロゲートの使用により、定量値への影響を回避

## LCカラムへのダメージ

- 標移動相が、ギ酸溶液なのでダメージは少ない？

- 移動相のギ酸濃度が高くなっても、良いピーク形状を保持できるLCカラムの選択
- 窒素ガス濃縮を伴わない、分析作業工程の確立

クロロアニリンについて、LC/MSを用いた3異性体の同時分析、定量が可能となった。