

7. LC-MS/MS 法による PRTR 第 1 種指定化学物質の測定法の検討

鶴田 朋子
吉村 誠司

1. はじめに

平成 24 年 5 月に利根川水系で発生したホルムアルデヒドによる水質事故の再発防止の観点から、厚生労働省は「水道水源における水質事故への対応の強化について」を通知し¹⁾、水道事業者等へ水道水源における水質事故に備えた対策の実施を要請した。

これを受け、本市では原水水質リスク管理体制の強化を図るため、PRTR(化学物質排出移動量届出制度)第 1 種指定化学物質 462 物質(以下、PRTR 対象物質と記す)について、平成 30 年度の届出データ²⁾を基に、淀川水系における排出量・移動量の届出実績のある 164 物質を抽出した。これらの物質について、物理化学的性質から推測されるオゾンでの除去性、粒状活性炭での除去性、原因物質を摂取した時の健康影響から影響度を評価した上で 6 区分に分類し、図-1 に示したリスクマップを作成した³⁾。さらに、164 物質のうち、分析法が確立されていない物質について、水質事故対応に資するため、分析法を検討してきた。これまでに HS-GC-MS 法により 28 物質と異性体 5 物質の計 33 物質(以下、28 種 33 物質と記す)、GC-TOFMS 法により 3 種 3 物質の測定が可能となった⁴⁾。

本調査では、標準物質の入手が可能であった 82 種 89 物質を調査対象とし、固相抽出などの前処理を行わずに測定する直接注入-LC-MS/MS 法による分析条件を検討した。

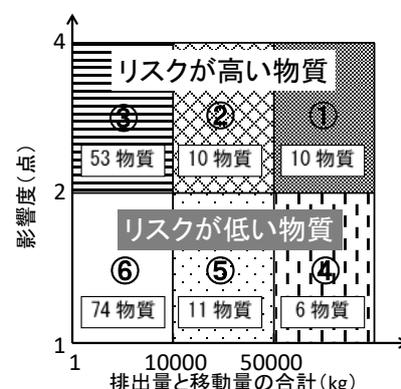


図-1 リスクマップ

2. 調査方法

2. 1 調査対象物質

調査対象物質を附表に示す。以下の項に記す「No.」は、附表の化合物 No. を示す。なお、附表には図-1 に示したリスクマップにおける各物質のリスク区分を付記した。

2. 2 分析条件の検討

LC-MS/MS 計は日本ウォーターズ(株)製の装置(LC部: ACQUITY UPLC H-class、MS部: Xevo TQ-S micro)を使用した。各物質の 1 mg/L 標準液を、シリンジポンプを用いて LC-MS/MS 計に導入し、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法または大気圧化学イオン化(APCI)法による検出条件を検討した。ESI 法または APCI 法による検出が可能であった 57 種 63 物質に対し、多重反応モニタリング(MRM)による検出条件を決定した後、LC 条件を検討した。LC 条件は、分離モード(逆相クロマトグラフィー(RPLC)、親水性相互作用クロマトグラフィー(HILIC))、移動相組成、流速、グラジエント条件を変化させて 50 µg/L 標準液を分析し、ピーク検出の可否と分離パターンを確認した。

2. 3 定量性の確認

測定メソッド毎に混合した 10 mg/L 標準液を段階的に希釈し、1、2、5、10、20、50、100、200 µg/L の検量線用標準試料を調製した。これらの標準試料を LC-MS/MS 分析に供し、得られた各物質の MRM クロマトグラムを基に、S/N=10 の濃度を定量下限値とした。各物質の添加濃度に対する MRM クロマトグラムの面積値を直線回帰し、検量線を作成した。

柴島浄水場原水を用い、1、2、5、10 µg/L の添加回収試験用試料を調製した。孔径 0.2 µm の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製シリンジフィルター(メルク(株)製 マイレクス(Millex)-LG)でろ過後、

5 併行で分析した。なお、添加した原水に含まれる調査対象物質の濃度を確認するため、原水ブランク試料についても 5 併行で分析した。

3. 結果と考察

3. 1 分析条件の検討

附表に 3. 1. 1 ~ 3. 1. 4 に記した各物質の分析条件検討結果を示す。

3. 1. 1 MS 条件の検討

検討の第一段階として、イオン化法と MRM 条件を探索した。その結果、調査対象の 82 種 89 物質のうち、ESI 法

による検出が可能であると判断された物質は 50 種 54 物質であった。残りの 32 種 35 物質について APCI 法による検出を試みた結果、7 種 9 物質は検出可能であったが、25 種 26 物質は検出不能であった。

3. 1. 2 LC 条件の検討

ESI 法または APCI 法により検出可能と判断された 57 種 63 物質を対象として、LC 条件を検討した。その結果、44 種 50 物質については、表-1 に示した 5 つの分析条件のいずれかにより、分析カラムへの保持が確認された。一方、13 種 13 物質については、いずれの条件においてもピークの検出が不能あるいはカラムへの保持が認められなかった

ことから、検討した条件での分析は不可能と判断した。附表の「メソッドグループ」欄に分析カラムへの保持の有無及び保持が確認された物質については表-1 に示したメソッド番号を示す。

3. 1. 3 各メソッドについて

○メソッド① (ESI 法 RPLC モード 0.05% 酢酸水溶液 / アセトニトリル) : 18 種 20 物質

メソッド①は、水溶解度が mg/L オーダー⁵⁾ の物質 (フタル酸エステル類、リン酸エステル類等)、疎水性が高い物質や、水溶解度が高く (10⁵mg/L 以上)⁵⁾、親水性が高い (No. 15、30、51) 物質等、幅広い化学的性質を有する物質を対象としている。

調査対象物質を LC-MS/MS 分析に供するためには、調査対象物質が完全に溶解し、かつピーク形状に悪影響を及ぼさない試料溶液の溶媒組成 (以下、検液溶媒と記す) とする必要がある。そのため、調査対象物質を 2 グループに分け、水溶解度が高い物質は水 100% (グループ A)、低い物質はアセトニトリル 50% 水溶液 (グループ B) の検液溶媒組成とした。附表の「メソッドグループ」欄に各物質のグループ分けを示す。

表-1 分析条件

	メソッド①	メソッド②	メソッド③
LC条件			
分析カラム	Acquity UPLC C18 BEH 2.1×100mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))	Acquity UPLC C18 BEH 2.1×100mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))	Acquity UPLC C18 BEH 2.1×100mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))
リテンション ギャップカラム	Acquity UPLC C18 BEH 3.0×50mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))	-	-
移動相	A : アセトニトリル B : 水 C : 1% 酢酸 時間 (分) 0 3 92 5 1.5 3 92 5 12 95 0 5 17 95 0 5 17 3 92 5 24 3 92 5	A : メタノール B : 水 C : 200mM 酢酸アンモニウム 時間 (分) 0 3 94.5 2.5 2.5 3 94.5 2.5 5 37.5 60 2.5 9 37.5 60 2.5 11 95 3 2.5 16 95 3 2.5 16 3 94.5 2.5 22 3 94.5 2.5	A : メタノール B : 水 時間 (分) 0 5 95 2.5 5 95 3.5 45 55 7 45 55 11 95 5 17 95 5 17.1 5 95 23 5 95
オープン温度	40°C	40°C	40°C
注入量	2μL	1μL	10μL
流速	0.3mL/min	0.3mL/min	0.3mL/min
MS条件			
イオン化法	ESI (+) ESI (-)	ESI (+) ESI (-)	APCI (+) APCI (-)
キャピラリー電圧 (kV)	1.5 0.5	1.5 1.5	3.0 5.0
脱溶媒温度 (°C)	550	550	400
脱溶媒ガス流量 (L/h)	1100	1000	1100
コーンガス流量 (L/h)	50	50	50
イオン源温度 (°C)	150	150	150
メソッド④			
LC条件			
分析カラム	Acquity UPLC BEH Amide 2.1×100mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))	Acquity UPLC BEH Amide 2.1×100mm, 1.7μm (日本ウォーターズ(株))	
移動相	A : アセトニトリル B : 水 C : 1% 酢酸 D : 200mM 酢酸アンモニウム 時間 (分) 0 80 10 5 5 10 80 10 5 5	A : アセトニトリル B : 水 C : 1% アンモニア水 D : 200mM 酢酸アンモニウム 時間 (分) 0 70 22.5 2.5 5 5 70 22.5 2.5 5	
オープン温度	40°C	40°C	
注入量	1μL	2μL	
流速	0.3mL/min	0.3mL/min	
MS条件			
イオン化法	ESI (-)	ESI (+)	
コロナ電圧 (kV)	1.0	0.5	
APCIプローブ温度 (°C)	500	550	
脱溶媒ガス流量 (L/h)	1000	1100	
コーンガス流量 (L/h)	50	50	
イオン源温度 (°C)	150	150	
メソッド⑤			
MS条件			
イオン化法	ESI (-)	ESI (+)	
コロナ電圧 (kV)	1.0	0.5	
APCIプローブ温度 (°C)	500	550	
脱溶媒ガス流量 (L/h)	1000	1100	
コーンガス流量 (L/h)	50	50	
イオン源温度 (°C)	150	150	

また、測定対象であるフタル酸エステル類やリン酸エステル類等は、プラスチック等の可塑剤として広く用いられており⁶⁾、ブランク試料においても分析装置や使用器具、精製水由来のピークが検出され、定量の妨害となる。本分析法においてもブランク試料から2～10µg/L相当のピークが検出されたため、ポンプとオートサンプラーの間にリテンションギャップカラムを装着し、分析システム由来のピークの保持時間を後ろにずらすことによりブランクピークの低減を図った。

○メソッド② (ESI法 RPLCモード 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液/メタノール) : 11種 13物質

メソッド②はメソッド①の酸性条件の移動相ではカラムへの保持が弱い塩基性物質を主な対象としている。検液溶媒は水 100%とした。混合標準液を調製する際、No. 27 と No. 26・28 を混合した場合、物質同士が反応し、青色を呈したことから、**附表**の「メソッドグループ」欄に示したようにメソッド②の調査対象物質を2つのグループ(グループ1、グループ2)に分けて測定することとした。

○メソッド③ (APCI法 RPLCモード 水/メタノール) : 7種 9物質

メソッド③はフェノール類を測定対象としている。調査対象物質の中には水溶解度が低い物質が含まれており (No. 37 : 水溶解度 6 mg/L⁵⁾)、オクタノール-水分配係数についてもすべて2以上⁵⁾と、比較的疎水性が高いため、検液溶媒を水 100%とした場合、50 µg/L 以上では検量線の直線性が損なわれ、繰り返し測定時の定量値のばらつきが大きい現象が確認された。そこで、調査対象物質を検液溶媒に十分に溶解させるため、検液溶媒をアセトニトリル 50%水溶液とした結果、上述の現象は改善したことから、メソッド③の検液溶媒はアセトニトリル 50%水溶液とすることとした。

○メソッド④ (ESI法 HILICモード 0.05%ギ酸+10mM 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル) : 5種 5物質

○メソッド⑤ (ESI法 HILICモード 0.05%ギ酸+10mM 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル, 0.025%アンモニア+10mM 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル) : 3種 3物質

メソッド④は RPLC モードでは十分な保持が確認されなかった塩基性化合物 (アミン類)、メソッド⑤は酸性化合物 (No. 36, 54) その他 (No. 24) を測定対象としている。検液溶媒は水 100%とした。一般的に HILIC モードでは、RPLC モードと比べカラムの平衡化に時間を要するため⁷⁾、グラジエント分析の場合、初期条件への平衡化時間を十分に確保する必要がある、1 試料当たりの分析時間が長くなる。そのため、測定中の移動相組成を一定とするアイソクラティック分析とすることにより、分析時間の短縮を図った。その結果、1 試料当たりメソッド④は 10 分、メソッド⑤は 5 分で分析可能となった。

3. 1. 4 定量性の確認 (検量線・定量下限値・添加回収試験)

カラムへの保持が確認された 44 種 50 物質について、検量線用標準液を用い、濃度とピーク面積値の相関及び定量下限値を確認した。その結果、36 種 42 物質については、**附表**に示した濃度範囲において、濃度とピーク面積値の相関 (決定係数 0.99 以上) が確認された。また、各物質の定量下限値は、1～10 µg/L であった。

No. 24, No. 43, No. 61, No. 84 については、ブランク試料において妨害ピークが確認された。また、No. 44, 88 については、感度不良により S/N=10 以上のピークが確認できる濃度は 50µg/L 以上であった。これら 6 物質については、50、100、200µg/L の標準試料では濃度とピーク面積値の相関 (決定係数 0.99 以上) が確認された。これらの結果から、上記 6 物質については 50µg/L 以上であれば定量可能と考えられた。一方、No. 17, 38 については、ブランク試料のピーク強度が著しく高いため、定量不能と判断した。

本検討により得られた分析法が原水等の実試料の定量に適用可能であるかを確認するため、定量下限値が 10µg/L 以下であった上述の 36 種 42 物質に対し、水道原水を用いた添加回収試験を行った。添加濃度は各物質の定量下限の濃度とした。回収率と変動係数を**附表**に示す。なお、原水ブランク試料から定量下限値以上の濃度で検出された物質は存在しなかった。調査の結果、No. 23 は、原水添加試料ではピークが消失した。また、No. 31 は、原水添加試料では著しいピーク割れが生じ、正確なピーク面積値を得ることが困難となり、回収率の算出は不能であった。これら 2 物質を定量するには試料の希釈が必要で

表-2 各ランクの物質数

分析ランク	物質数	
A	良好な定量性の物質	26種31物質
B	過大評価の可能性はあるが定量可能な物質	3種4物質
C	過小評価の可能性はあるが定量可能な物質	7種7物質
D	50µg/L以上であれば検出が可能な物質	6種6物質
E	定量不能な物質 (カラムに保持せずあるいはブランクピークによる妨害)	15種15物質
E'	定量・検出不能な物質 (イオン化せず)	25種26物質

あると考えられた。上記 2 種 2 物質以外の 34 種 40 物質の回収率は 48～150%であった。

また、変動係数については、No. 23 及び 31 を除き、いずれも 20%以下であった。

3. 2 LC-MS/MS 法による分析のランク付け

上述の検討結果に基づき、調査対象物質の LC-MS/MS 法による分析の可否を分類した。原水添加回収率が 80%以上 120%未満であった物質を「A」、回収率が 120%以上 150%以下であり、検出濃度の過大評価の可能性はあるが、検出もれのリスクは低い物質は「B」、80%未満の回収率または原水添加試料でのピーク消失 (No.23) または割れ (No. 31) により、検出濃度の過小評価及び検出もれのリスクはあるが、検量線の作成は可能であり、定量は可能と考えられる物質は「C」、感度不良またはブランクピークの存在により 50µg/L 以上の濃度であれば定量可能と考えられる物質を「D」、定量不能な物質は「E」(カラムに保持せずあるいはブランクピークによる妨害) または「E'」(イオン化せず) に分類した。各物質の分類結果を**附表**、各ランクの物質数を**表-2**に示す。

分類の結果、「A」は 26 種 31 物質、「B」は 3 種 4 物質、「C」は 7 種 7 物質、「D」は 6 種 6 物質、「E」は 15 種 15 物質、「E'」は 25 種 26 物質であった。「B」及び「C」の物質について、正確な定量が必要な場合、測定試料に標準液を添加し、得られた定量値から算出した回収率により無添加試料の定量値を割り戻す方法や、No. 23 及び 31 に対しては試料を希釈する手法が考えられる。「D」の物質については、50µg/L 以上であれば検出濃度の概算は可能であると推察される。一方、「E」及び「E'」の物質については、本分析法による検出は困難であると判断された。

4. まとめ

本検討により、調査対象の 82 種 89 物質に対し、LC-MS/MS 法による検出・定量の可否、分析精度の信頼性及び定量下限が明らかになり、42 種 48 物質 (**附表**の分析ランク「A」～「D」(但し、「D」は 50µg/L 以上)) は定量が可能であると判断された。本分析法は幅広い化学構造を持つ物質の定量が可能であるため、化管法改正に伴い新たに追加された対象物質に対しても適用範囲は広いと推定される。本分析法を水質事故の迅速な事故対応に役立てていきたい。

【参考文献】

- 1) 厚生労働省健康局水道課長通知：水道水源における水質事故への対応の強化について、平成 25 年 3 月 28 日付、健水発 0328 第 2 号
- 2) 経済産業省：PRTR 制度に基づく届出データの公表について
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6a.html (令和 7 年 5 月参照)
- 3) 藪内宣博、北本靖子：大阪市における PRTR 第 1 種指定化学物質の水質事故リスク評価、令和元年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集、856-857 (2019)。
- 4) 人見文隆、藪内宣博、北本靖子、平林達也：大阪市の水質事故リスク評価に基づく HS-GCMS 及び GC-TOFMS を用いた PRTR 第 1 種指定化学物質の迅速測定法の検討、日本水道協会関西地方支部第 63 回研究発表会概要集、214-217 (2020)。
- 5) EPI Suite - Estimation Program Interface v 4.11
- 6) 上水試験方法 2020 年度版 III. 有機物編
- 7) D. V. McCalley: A study of column equilibration time in hydrophilic interaction chromatography, J. Chromatogr. A, 1554(15), 61-70 (2018)。

本報告は、日本水道協会関西地方支部研究発表会にて発表したものである。

(鶴田朋子、吉村誠司：LC-MS/MS 法による PRTR 第 1 種指定化学物質の測定法の検討、第 68 回研究発表会概要集、日本水道協会関西地方支部、48-51 (2024).)

附表 分析法の検討結果

No.	リスク区分	化合物名	イオン化法	メソッド グループ	定量 下限値 (μg/L)	検量線 決定 係数	原水添加 回収率 (%)	変動 係数 (%)	分析 ランク	No.	リスク区分	化合物名	イオン化法	メソッド グループ	定量 下限値 (μg/L)	検量線 決定 係数	原水添加 回収率 (%)	変動 係数 (%)	分析 ランク
1	6	4-ヒドロキシ安息香酸メチル	ESI	①-B	5	0.994	83	13	A	50	5	メタクリル酸	ESI						E
2	6	4-ターシャリ-ブチルフェノール	APCI	③	2	0.996	92	11	A	51	6	アニリン	ESI	①-A	2	0.999	97	1.9	A
3	3	1,3,5-トリメチル-2,3,4,5-テトラヒドロ-2H-ピリジン-2,4,6-トリオン	ESI	②-1	1	1.000	74	3.2	C	52	6	o-トルイジン	ESI	①-A	2 (合算)	0.999	88	1.9	A
4	3	ターシャリ-ブチル=ヒドロペルオキシド							E'	53	6	p-トルイジン	ESI	①-A	2 (合算)	0.999	88	1.9	A
5	3	1,3-ジフェニルグアニジン	ESI	②-1	1	0.999	112	3.7	A	54	6	無水マレイン酸	ESI	⑤	1	0.997	80	4.9	A
6	6	メタクリル酸ノルマル-ブチル							E'	55	6	モルホリン	ESI	④	1	0.998	131	1.6	B
7	3	アクリル酸2-ヒドロキシエチル							E'	56	6	フタル酸ジ-ノルマル-ブチル	ESI	①-B	10	0.994	107	12	A
8	3	メタクリル酸2,3-エポキシプロピル							E'	57	6	デカノール						E'	
9	2	イブシロン-カプロラクタム	ESI	②-1	1	0.996	109	13	A	58	6	りん酸トリフェニル	ESI	①-B	1	0.999	80	7.5	A
10	3	2,3-エポキシプロピル=フェニルエーテル							E'	59	6	ジフェニルエーテル						E'	
11	3	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル							E'	60	6	ニアクリル酸ヘキサメチレン (HDDA)	ESI	②-2	1	0.992	96	9.4	A
12	3	2-プロピル-1-オール							E'	61	6	2-メルカプトベンゾチアゾール	ESI	①-B	50				D
13	3	2-エチルヘキサノ酸	ESI						E	62	6	テトラエチレンペンタミン	ESI						E
14	3	3-アミノ-1-プロパン	ESI	④	10	0.999	149	5.6	B	63	6	フタル酸ジアリル	ESI	①-B	2	0.997	84	6.2	A
15	1	N,N-ジメチルホルムアミド	ESI	①-A	1	0.998	105	11	A	64	6	1,3-ジオキサラン						E'	
16	5	エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)							E'	65	6	デカノール	ESI						E
17	2	ドデシル硫酸ナトリウム	ESI	①-B					E	66	6	m-アミノフェノール	ESI						E
18	5	メチレンビス (4,1-フェニレン) =ジイソシアネート (MDI)							E'	67	6	メチレンビス (4,1-シクロヘキシル) =ジイソシアネート							E'
19	6	ビスフェノールA	APCI	③	5	1.000	114	11	A	68	6	2,2'-[イソプロピリデン]ビス [(2,6-ジプロピル-4-トフェニレン) オキシ] ジエタノール							E'
20	6	2-アミノエタノール	ESI	④	1	0.994	48	3.3	C	69	6	オルト-アニジジン	ESI	①-A	1	0.999	88	2.4	A
21	6	ビフェニル							E'	70	6	メタクリル酸2-エチルヘキシル							E'
22	3	N,N-ジシクロヘキシルアミン	ESI	②-1	1	1.000	123	16	A	71	4	N,N-ジメチルアセトアミド	ESI	②-2	1	0.998	107	8.9	A
23	3	ペルオキシ二硫酸の水溶性塩	ESI	⑤	5	0.998			C	72	6	トリレンジアミン							E'
24	6	2,6-ジターシャリ-ブチル-4-クレゾール (BHT)	APCI	③	50				D	73	6	トリブチルアミン	ESI	①-B	1	0.998	95	2.9	A
25	6	4,4'-メチレンジアニリン	ESI	②-2	1	0.994	89	4.8	A	74	6	りん酸トリトリル	ESI	①-B	1	0.998	105	3.6	A
26	6	o-フェニレンジアミン	ESI	②-2	2	0.996	94	20	A	75	6	クメン						E'	
27	3	m-フェニレンジアミン	ESI	②-1	2	0.996	125	3.1	B	76	6	酢酸ビニル						E'	
28	3	p-フェニレンジアミン	ESI	②-2	2	0.996	92	18	A	77	6	ヒドロキノン	ESI						E
29	6	チオ尿素	ESI						E	78	6	テレフタル酸	ESI	①-A	1	1.000	93	9.5	A
30	3	アクリルアミド	ESI	①-A	2	0.998	73	6.8	C	79	6	パラ-アミノフェノール	ESI						E
31	6	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	APCI	③	1	0.999			C	80	6	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	ESI	①-B	2	0.998	111	6.2	A
32	6	エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)							E	81	6	テレフタル酸ジメチル							E'
33	3	エピクロロヒドリン							E'	82	6	3-イソシアナトメチル-3,5-トリメチルシクロヘキシル=イソシアネート							E'
34	6	フタル酸ノルマル-ブチル=ベンジル	ESI	①-B	2	0.993	79	10	C	83	6	1-オクタノール							E'
35	6	エチレンジアミン	ESI						E	84	6	ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=クロリド	ESI	②-2	50				D
36	3	無水フタル酸	ESI	⑤	2	1.000	74	3.4	C	85	6	ベタナフトール	APCI	③	1	1.000	93	9.7	A
37	6	p-ニルフェノール	APCI	③	5	1.000	112	6.2	A	86	6	1-メチルナフタレン						E'	
38	3	ポリ (オキシエチレン) =ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム	ESI	①-B					E	87	6	2-メチルナフタレン							E'
39	3	ピリジン	ESI	②-1	10	0.995	82	6.3	A	88	6	N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン	ESI	①-B	50				D
40	3	グルタルアルデヒド	ESI						E	89	6	m-トルイジン	ESI	①-A	1	0.999	87	3.0	A
41	3	1,2,4-ベンゼントリカルボン酸1,2-無水物	ESI						E	※異性体のピーク分離が困難であったため、合算して定量することとした。									
42	3	エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)							E'										
43	6	N,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド	ESI	②-1	50				D										
44	6	ジメチルアミン	ESI	④	50				D										
45	3	o-クレゾール	APCI		6														
46	3	m-クレゾール	APCI	③	(合算)	1.000	102	7.9	A										
47	3	p-クレゾール	APCI		※														
48	6	アクリル酸及びその水溶性塩	ESI						E										
49	6	トリエチルアミン	ESI	④	1	1.000	150	0.9	B										

メソッド	移動相	イオン化法	分離モード	検液溶媒
①-A	0.05% 酢酸 / アセトニトリル		RPLC	水
①-B	0.05% 酢酸 / アセトニトリル	ESI		アセトニトリル50%水溶液
②-1	5mM 酢酸アンモニウム / メタノール		RPLC	水
②-2	5mM 酢酸アンモニウム / メタノール	ESI		水
③	水 / メタノール	APCI	RPLC	アセトニトリル50%水溶液
④	0.05% 酢酸 + 10mM 酢酸アンモニウム / アセトニトリル	ESI	HILIC	水
⑤	0.025% アンモニア + 10mM 酢酸アンモニウム / アセトニトリル	ESI	HILIC	水