

ノンサプレッサー方式IC-LC/MSによる過塩素酸の分析

Analysis of Perchlorate in Water by Non-suppressed Ion Chromatography-Mass Spectrometry

過塩素酸塩は、ロケットエンジンの推進燃料や花火の火薬などに使用されている化学物質です。健康面では甲状腺機能低下等への関連が疑われており、2005年にアメリカ環境保護庁(EPA)が参照用量(RfD)を0.0007 mg/体重kg/日に設定しました。この参照用量は、飲用水等価レベルの数値24.5 ppbにも反映されています。また、日本では過塩素酸は水道法の要検討項目となっています。

過塩素酸分析については、逆相や陰イオン交換クロマトグラフィーによる分離後、質量分析計で検出するEPA Methodが報告¹⁾²⁾³⁾されています。METHOD 331.0のノンサプレッサー方式陰イオン交換クロマトグラフィーの場合、100~200 mmol/Lという濃度の揮発性塩水溶液を溶離液として使用しています。揮発性であっても、高濃度の塩溶

離液は質量分析計におけるイオン化効率の低下や装置汚染の原因となるため最小限の使用が求められます。

今回、陰イオン交換カラムShim-pack IC-A3(S)による過塩素酸分析例をご紹介します。このカラムは、質量分析計に適した低濃度の揮発性塩溶離液による過塩素酸分析が可能です。分析条件を検討し、20%アセトニトリルを含む25 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液を溶離液として使用、過塩素酸イオンを約16分に溶出させました。過塩素酸イオンより早く溶出する陰イオン(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)などを質量分析計に導入しないように、カラムからの溶出液は0-11.5分までは廃液としました。その間、質量分析計へは溶離液と同組成の液を別のポンプで流し、インターフェース内の急激な変化を低減しました。

標準品分析

Analysis of Standard Solution

過塩素酸イオンは、エレクトロスプレーイオン化法(ESI法)-LC/MSで検出しました。過塩素酸イオンのスペクトルは、ベースピークとして³⁵ClO₄⁻ m/z 99のイオンが検出されます。過塩素酸標準溶液の選択イオン検出(SIM)クロマトグラム

をFig. 1に示します。この時の過塩素酸のピーク面積値%RSD(n=5)は4.21でした。Fig. 2には、0.3125-10 µg/L範囲の検量線を示します。寄与率0.9999以上の良好な直線性が得られました。

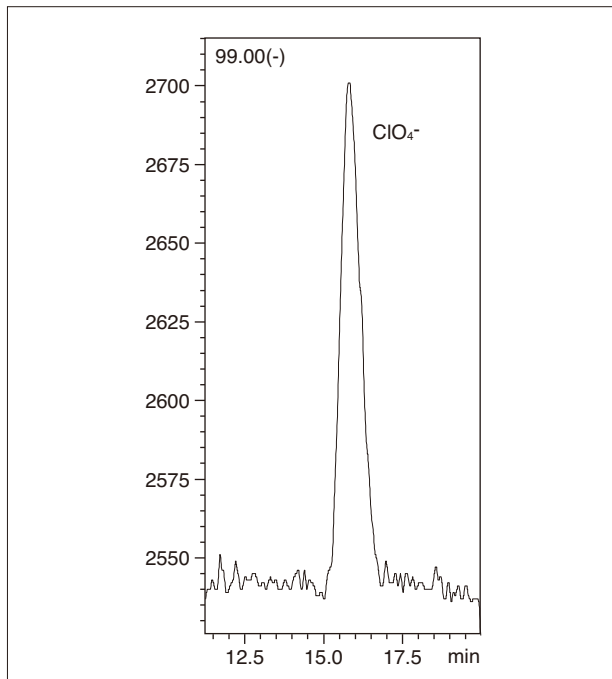


Fig. 1 ClO₄⁻のSIMクロマトグラム (0.625 µg/L)
SIM Chromatogram of ClO₄⁻ (0.625 µg/L)

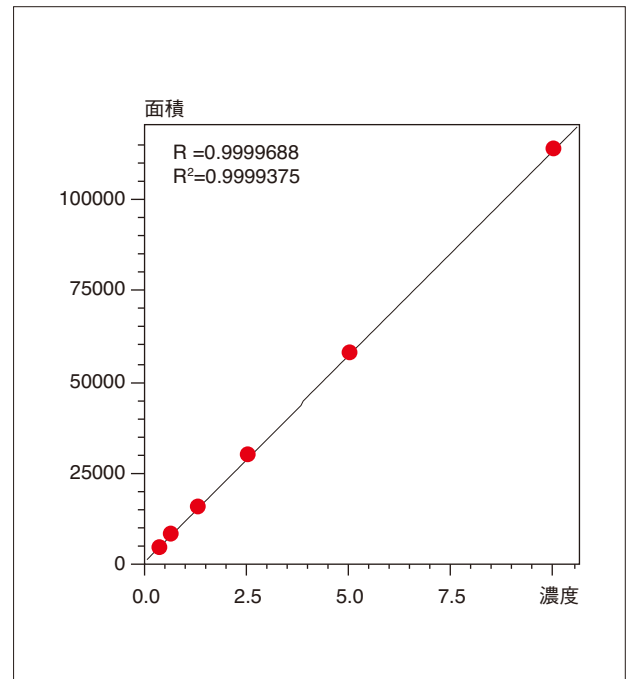


Fig. 2 検量線 (0.3125-10 µg/L)
Calibration Curve (0.3125-10 µg/L)

1) EPA METHOD 331.0 Document #: 815-R-05-007
2) EPA METHOD 332.0 Document #: EPA/600/R-05/049
3) EPA METHOD 6850

■環境水分析

Analysis of Environmental Water

次に、環境水中の過塩素酸分析例をご紹介します。Fig. 3は、 ClO_4^- が1 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるように添加した水道水、湖水、河川水のSIMクロマトグラムです。湖水と河川水は、過塩素酸を添加後、メンブランフィルター（孔径0.22 μm ）でろ過しました。回収率は、それぞれ107%、101%、99%と良

好な値が得られました。

工場排水等の過塩素酸モニタリング法としてノンサブレッサー方式とシングルLC/MSのシステム構成 (Fig. 4) は、省コストであり、操作性に優れています。

M. Kobayashi

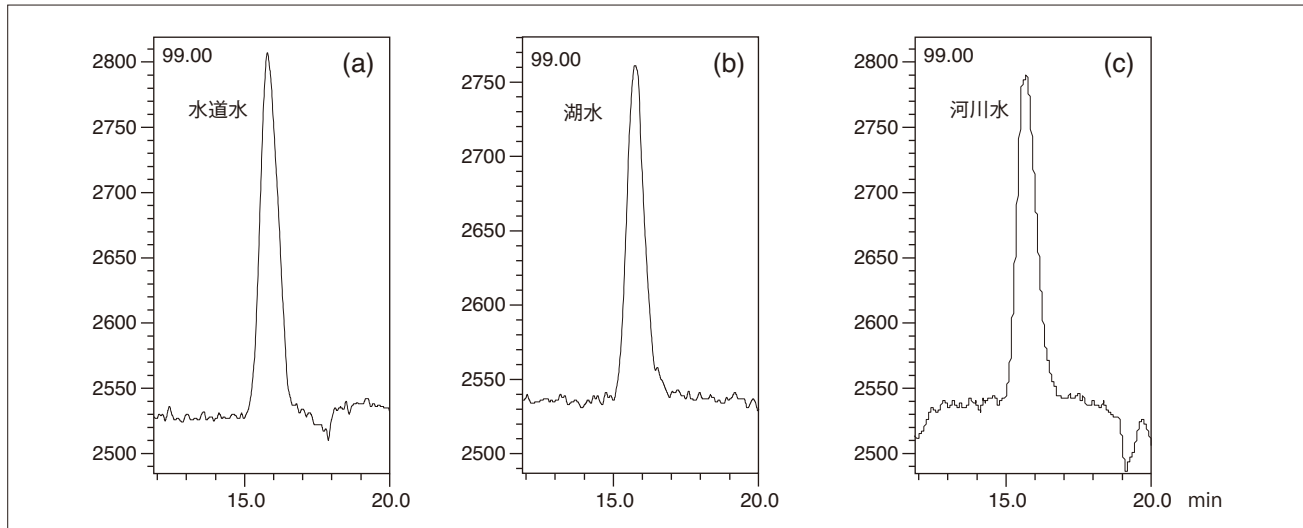


Fig. 3 環境水に添加した過塩素酸のSIMクロマトグラム (a) 水道水, (b) 湖水, (c) 河川水
SIM Chromatograms of ClO_4^- in Tap Water(a), Water of Lake(b), and River Water(c)

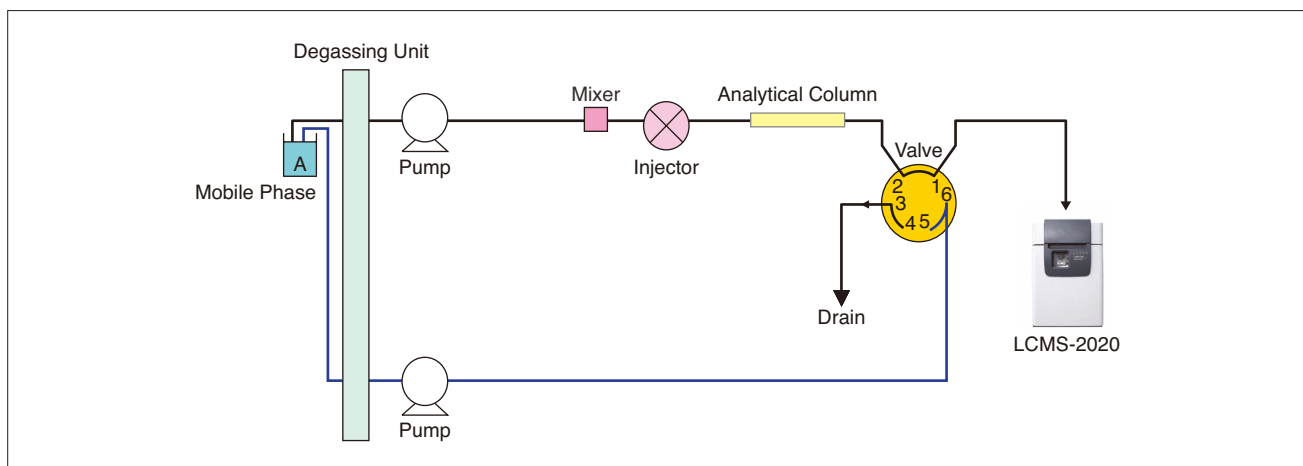


Fig. 4 LC/MS システム構成図
Flow Diagram of LC/MS

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack IC-A3 (S) (150 mm L. × 2 mm I.D.)	
Mobile Phase A	: 25 mmol/L Ammonium acetate-water / Acetonitrile = 80 / 20	
Flow Rate	: 0.3 mL/min	
Injection Volume	: 50 μL	
Column Temperature	: 40 $^{\circ}\text{C}$	
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative mode)	
Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min	Drying Gas Flow : 15 L/min
DL Temperature	: 250 $^{\circ}\text{C}$	Block Heater Temperature : 400 $^{\circ}\text{C}$
DL Voltage / Q-array Voltage	: Using default values	

初版発行：2011年11月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691
TEL:075-813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。