

Application News

No. C144

LC/MS

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた 水道水中の臭素酸分析 (1)

水道水中の臭素酸は、浄水処理過程におけるオゾン高度処理などによって生成されます。IARC (1999) では、臭素酸カリウムはヒトで発がん性の可能性があるとしてされる GroupB2 に分類されており、平成 16 年に水質基準項目に設定されました。この際、臭素酸の試験法としてイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法が定められています。(平成 15 年厚生労働省告示 261 号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」別表第 18)

平成 28 年 12 月に厚生労働省より同方法の一部改正案に関する意見募集が実施され、臭素酸の新規検査法(案)に別表 18 の 2 液体クロマトグラフ-質量分析法として質量分析法が提案されました。

本報ではこの新規検査法(案)を参考に、アニオン交換カラムを用いた LC/MS/MS 分析について検討した結果をご紹介します。

M. Tanaka, H. Horiike

■ アニオン交換カラムを用いた分析条件の検討

臭素酸は高極性化合物であるため、LC/MS/MS で広く用いられている一般的な逆相 LC 条件では保持が困難です。このため、本報では新規検査法(案)を参考に、例示されているアニオン交換カラムを用いて移動相などの検討を行い、臭素酸を保持可能な分析条件を構築しました(表 1)。

図 1 に水質基準値の 1/10 に相当する 0.001 mg/L 標準溶液のクロマトグラムを示しました。この分析条件では 3.4 分

に臭素酸が溶出し、良好な保持およびピーク形状が得られていることが確認できます。

図 2 に濃度範囲 0.0005~0.01 mg/L における 5 点検量線を示しました。相関係数 $R=0.999$ 、寄与率 $R^2=0.998$ の良好な直線性が得られました。

表 1 分析条件

Column	: GL Sciences SYPRON AX-1 (100 mm L, x 2.1 mm I.D., 5 μ m)
Mobile phases	: A) 25 mmol/L Ammonium acetate-water B) Acetonitrile A/B=70/30 (vol./vol.)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection Volume	: 10 μ L
Probe Voltage	: -1 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block Heater temp.	: 300 °C
Interface temp.	: 300 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: Bromate ion m/z 129.00>112.95

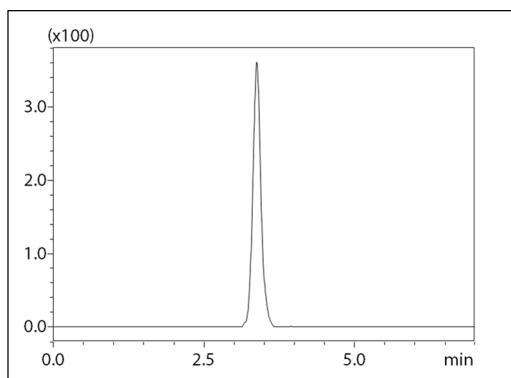


図 1 臭素酸 0.001 mg/L 標準溶液のクロマトグラム

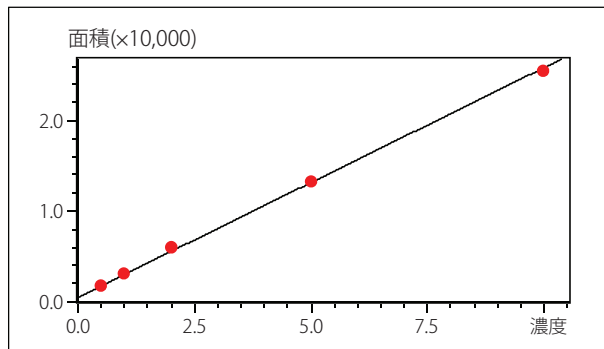


図 2 臭素酸の検量線 (0.0005~0.01 mg/L)

■ 水道水中の夾雑アニオンとの分離確認

LC/MS/MS による MRM 測定では水道水中の臭素酸を選択的に検出することができます。一方で水道水試料中には硫酸イオンなどのアニオンが共存しており、これらの夾雑アニオンと臭素酸をクロマトグラム上で分離することにより、水道水分析での定量精度の向上が期待されます。

これは今回の液体クロマトグラフ-質量分析法(案)における「検水中に高濃度の硫酸イオンが含まれる場合は、硫酸イオンが分離カラムから溶出する分析条件を設定する」という記述からも確認できます。

図3に臭素酸を添加した水道水試料(神奈川県)について、夾雑アニオンを併せてモニタリングしたクロマトグラムを

示しました。水道水中の硫酸由来イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、塩素酸イオンも同様に保持・溶出しており、臭素酸と分離されていることが確認できます。

一般的にアニオン交換カラムを用いた分析では、これらの夾雑アニオンを溶出するためには高濃度の塩を移動相に添加する必要があり、通常より高頻度な装置メンテナンスが必要となります。しかし、この分析条件では水系移動相の酢酸アンモニウム濃度が 25 mmol/L と、逆相 LC/MS/MS 分析で通常用いられる条件と同程度であり、メンテナンス面でも頑健な分析条件であると考えられます。

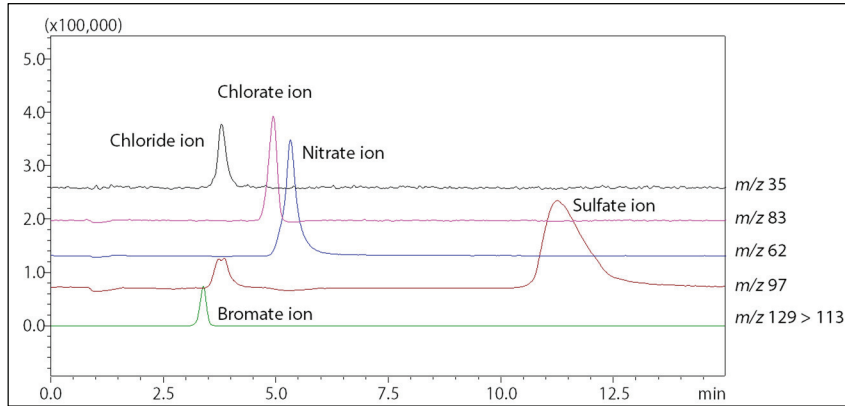


図3 水道水中の夾雑アニオンと臭素酸のクロマトグラム

■ 水道水への添加回収試験

水道水(神奈川県)を用いて臭素酸の添加回収試験を行いました。水道水に臭素酸を水質基準値である 0.01 mg/L およびその 1/10 濃度に相当する 0.001 mg/L を添加し、測定しました。クロマトグラム上からは水道水中の夾雑成分に由来する顕著な妨害は確認されませんでした(図4)。

またこれらの試料の分析結果から算出した真度および精度を表2に示しました。いずれの添加濃度でも妥当性評価ガイドライン(平成24年9月通知)の基準を満たす良好な結果が得られました。

今回の新規検査法(案)を参考にした分析検討では、水道水試料中の臭素酸を前処理なしで基準値 1/10 濃度である 0.001 mg/L 以下まで検出可能であることが確認されました。

この分析法では現行のイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法のような反応試薬調製の手間を要さないことから、水質検査の効率化と負担軽減に寄与することが期待されます。

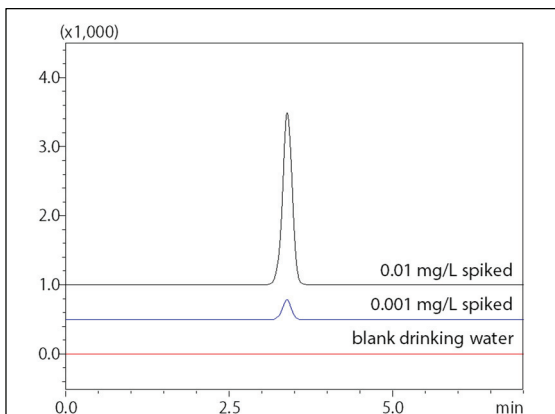


図4 ブランク水道水および標準品添加水道水のクロマトグラム

表2 臭素酸の添加回収試験結果 (n=5)

Spiked Conc. mg/L	Accuracy	Precision %RSD
0.01	96.7 %	2.2
0.001	84.6 %	5.2