

Application
News

No. C152

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 (2)

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する Group B2 に分類されており、平成 16 年に厚生労働省により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。

アプリケーションニュース C144 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分析法についての検討をご紹介しました。本報では新しい LC 分離モードとして、ミックスモードカラム(マルチモードカラム)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

■ ミックスモード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、本報ではミックスモードカラムを用いて、新規検査法(案)を参考に移動相条件などの検討を行い、分析条件を構築しました(表 1)。ミックスモードカラムとは複数の異なる分離モードが機能する分離カラムを意味します。ここでは、逆相に加え、アニオン交換とカチオン交換が機能する分離カラムを用いました。

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 2.7 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 6 点検量線を示しました。相関係数 R=0.9995、寄与率 R²=0.9990 の良好な直線性が得られました。

表 1 分析条件

Column	: lmtakt Scherzo SS-C18 (150 mm L. × 2.0 mm I.D., 3 μm)
Mobile phases	: A) 200 mmol/L ammonium acetate - water containing 0.5 % acetic acid B) acetonitrile
Time programs	: B conc. 90 % (0 - 7 min) - 5 % (7.01 - 12 min) - 90 % (12.01 - 17 min)
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection Volume	: 10 μL
Probe Voltage	: -1 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block Heater temp.	: 300 °Cw
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

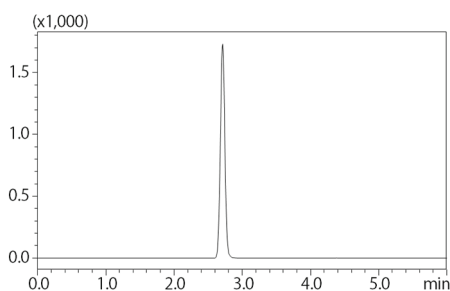


図 1. 臭素酸 0.001 mg/L 標準溶液のクロマトグラム

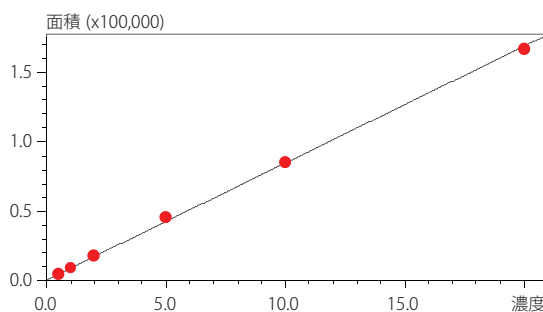


図 2. 臭素酸の検量線 (0.0005~0.01 mg/L)

■ 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。

ミックスモードカラムを用いた本分析条件では、新規検査法(案)に例示のように200 mmol/Lの酢酸アンモニウムを含む水系移動相を使用して硫酸由来イオンなどを分離カラムから溶出させています。一般に高濃度の塩を含む移動相をMSに導入する場合、通常より高頻度なメンテナンスが必要となる可能性があります。このため、本分析条件では水系移動相の比率を高める保持時間7分から15分の区間について、スイッチングバルブにより分離カラム以降の流路をMS側からドレイン側へ切り替えるよう設定しました。これにより、高濃度の塩を含む移動相を廃棄し、メンテナンス面での頑健性向上を図っています。

(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。

本報のミックスモードカラムを用いた分析法検討では、アプリケーションニュースC144でご紹介しましたアニオン交換カラムを用いた分析法と同様に、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以下まで定量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。

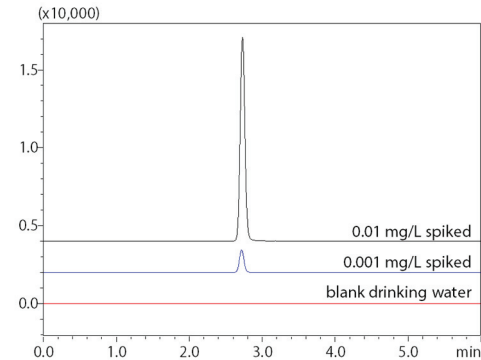


図4. ブランク水道水および標準品添加水道水のクロマトグラム

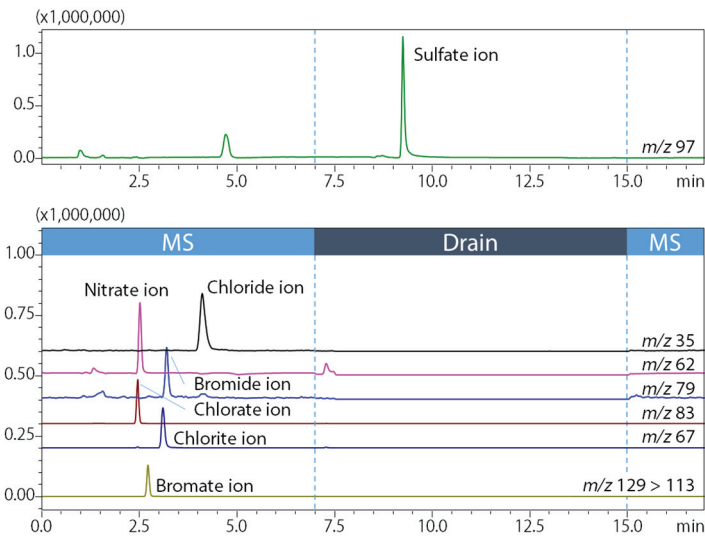


図3. 水道水中の夾雑アニオンと臭素酸のクロマトグラム

■ 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

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	92.4	2.0
0.001	86.5	5.5

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2017年1月

島津コールセンター ☎0120-131691
(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。