

Application News

No. C173

LC/MS

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた 水道水中の過塩素酸分析

過塩素酸塩は、鉱物などに含まれ、また大気中においても光化学反応により生成することが知られており、自然界にも存在します。水溶性が高く水中において解離した過塩素酸イオンとして安定して存在し、汚染された飲料水などから、ヒトが多量に摂取した場合には、甲状腺機能の低下などを引き起こす可能性があり、健康への影響が懸念されています。

また過塩素酸は、水道原水の浄水処理により除去が難しいため、日本国内においては、平成 21 年に水質基準関連項目である要検討項目として過塩素酸が追加され、平成 23 年には水質管理の目標値として 0.025 mg/L が設定されています。

■陰イオン交換カラムを用いた分析例

表 1 に示すイオン交換カラムを用い、目標値の 1/10 濃度である 0.0025 mg/L の過塩素酸標準溶液を分析し、得られた MRM クロマトグラムを図 1 に、0.001~0.025 mg/L 範囲における絶対検量線を図 2 に示しました。

また、水道水中に高濃度に存在する塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなどを含む混合標準溶液を分析し、得られた MRM クロマトグラムを図 3 に示しました。過塩素酸は、これら夾雑イオンと十分に分離できていることが確認できます。

表 1 分析条件①

Column	: Shim-pack™ IC-A3(S) (150 mm L. × 2.0 mm I.D., Shimadzu)
Mobile phases	: A) 25 mmol/L Ammonium acetate-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 10 μL
Probe voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block heater temp.	: 300 °C
Interface temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: m/z 99.10>82.95

平成 30 年現在、米国環境保護庁では過塩素酸分析方法として Method 331 に LC/ESI/MS 法が示されていますが、日本において過塩素酸の分析方法は、まだ示されていません。

既に弊社アプリケーションニュース No. C85 「ノンサプレッサ方式 IC-LC/MS による過塩素酸の分析」にて、シングル LC/MS を用いた過塩素酸の分析例を紹介していますが、今回はトリプル四重極型 LC/MS/MS である LCMS™-8050 を用い、水道水中の過塩素酸を高感度分析した例を紹介すると共に、逆相条件による分析例も併せて紹介いたします。

H. Horiike

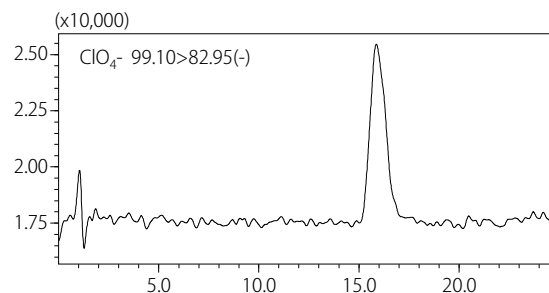


図 1 過塩素酸のMRMクロマトグラム (0.0025 mg/L標準溶液)

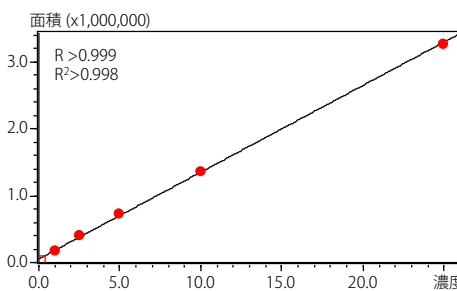
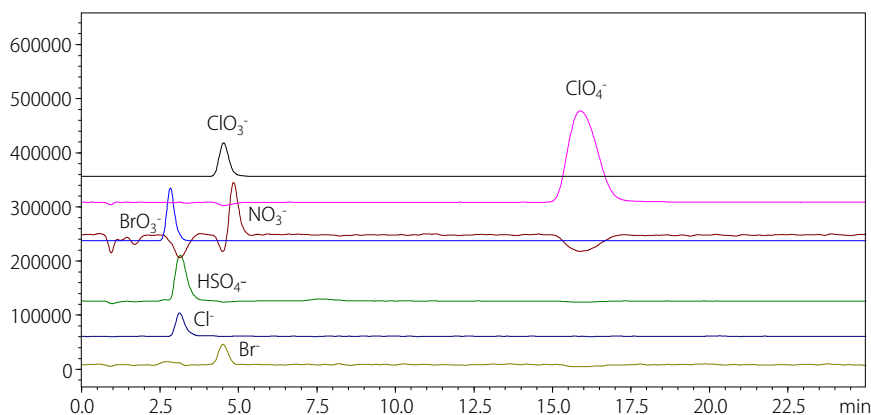


図 2 過塩素酸の5点絶対検量線 (0.001~0.025 mg/L)



ClO ₄ ⁻	MRM	m/z	99.10>82.95
ClO ₃ ⁻	MRM	m/z	82.90>66.90
BrO ₃ ⁻	MRM	m/z	129.00>112.95
NO ₃ ⁻	SIM	m/z	62.00
HSO ₄ ⁻	SIM	m/z	97.00
Cl ⁻	SIM	m/z	35.00
Br	SIM	m/z	78.90

図 3 アニオン混合標準溶液によるMRMおよびSIMクロマトグラム (スケール調整あり)

■ 逆相カラムを用いた分析例

表 2 に示す逆相カラムを用い、目標値の 1/10 濃度である 0.0025 mg/L の過塩素酸標準溶液を分析し、得られた MRM クロマトグラムを図 4 に、また 0.001~0.050 mg/L 範囲における 6 検量線を図 5 に示しました。

過塩素酸イオンは、比較的疎水の高いイオンであるため逆相カラムにおいても一定の保持(約 6.3 min)を示しますが、その他のアニオン類は保持が弱いため、図 6 に示すように過塩素酸イオンと十分な分離が可能となります。

表 2 分析条件②

Column	: CAPCELL PAK C18 MGIII (150 mm L. × 3.0 mm I.D., SHISEIDO)
Mobile phases	: A) 0.05 % formic acid-water B) Acetonitrile A/B=80/20 (vol/vol)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 35 °C
Injection volume	: 2 μL
Probe voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative)
DL temp.	: 100 °C
Block heater temp.	: 300 °C
Interface temp.	: 100 °C
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
MRM transition	: Perchlorate <i>m/z</i> 99.10>82.95

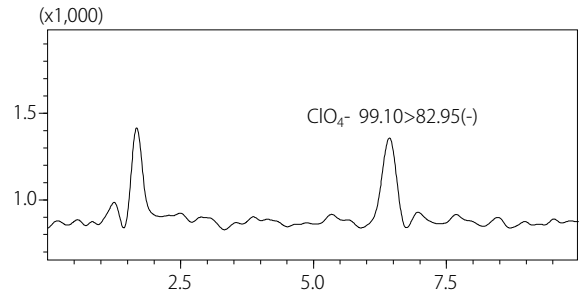


図 4 過塩素酸のMRMクロマトグラム (0.0025 mg/L標準溶液)

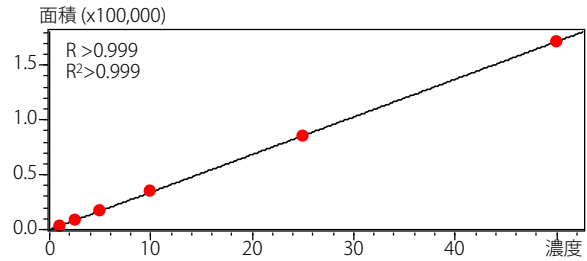
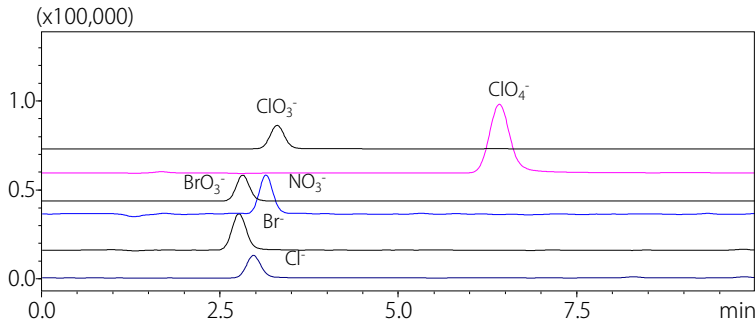


図 5 過塩素酸の6点絶対検量線(0.001~0.050 mg/L)



ClO ₄ ⁻	MRM	<i>m/z</i>	99.10>82.95
ClO ₃ ⁻	MRM	<i>m/z</i>	82.90>66.90
BrO ₃ ⁻	MRM	<i>m/z</i>	129.00>112.95
NO ₃ ⁻	SIM	<i>m/z</i>	62.00
Cl ⁻	SIM	<i>m/z</i>	35.00
Br ⁻	SIM	<i>m/z</i>	78.90

図 6 アニオン混合標準溶のMRMおよびSIMクロマトグラム (スケール調整あり)

■ 水道水への添加回収試験

過塩素酸を水質基準の目標値である 0.025 mg/L およびその 1/10 濃度である 0.0025 mg/L になるように水道水 (神奈川県内) に添加し、分析条件①および分析条件②によりそれぞれ分析を行いました。得られた過塩素酸の MRM クロマトグラムを図 7 および図 8 にそれぞれ示しました。また表 3 には、水道水へ添加した試料における回収率および併行精度の結果を示しました。両分析方法とも良好な結果が得られました。

表 3 水道水への添加回収試験結果 (n=6)

分析条件		水道水添加濃度 0.0025 mg/L	水道水添加濃度 0.025 mg/L
① イオン交換	真度 (%)	105.0	86.7
	併行精度 (%RSD)	2.40	1.69
② 逆相	真度 (%)	98.7	103.9
	併行精度 (%RSD)	4.08	2.37

LCMS および Shim-pack は、株式会社 島津製作所の商標です。本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

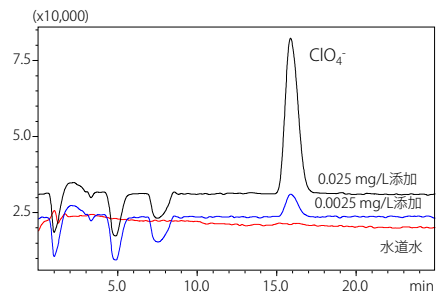


図 7 過塩素酸を添加した水道水中のMRMクロマトグラム (分析条件①)

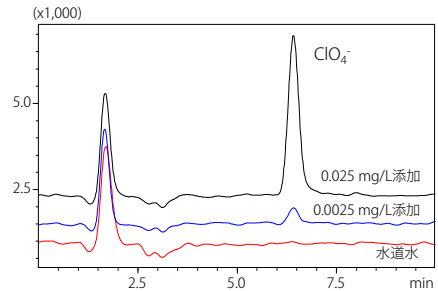


図 8 過塩素酸を添加した水道水中のMRMクロマトグラム (分析条件②)

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：2018年5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。