

# トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた 水道水中の塩素酸・臭素酸・過塩素酸・ 亜塩素酸の同時分析

塩素酸は、浄水処理過程において使用される消毒剤である次亜塩素酸ナトリウム中に含まれる不純物由来あるいは浄水処理過程で生成し、また臭素酸も同様に不純物由来あるいは浄水処理、特にオゾン処理過程において生成することが知られています。

塩素酸および臭素酸は、共にヒトの健康への影響が懸念されることから水質基準項目に設定されており、「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（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）」が定められています。

これまで塩素酸は「別表第 13 イオンクロマトグラフによる一斉分析法」の対象成分として示されていましたが、令和 2 年度の改正により「別表第 18 の 2 液体クロマトグラフ質量分析法」の対象項目である臭素酸に加え、塩素酸も「別表 18 の 2」の対象となり、同時分析が可能となりました。（令和 2 年 3 月厚生労働省告示第 95 号）

今回は、要検討項目である過塩素酸および水質管理目標設定項目である亜塩素酸を加えた 4 成分を「別表 18 の 2」の方法に基づき LCMS™-8060 を用いて一斉分析した例をご紹介します。

## ■ 塩素酸・臭素酸・過塩素酸・亜塩素酸の MRM クロマトグラム (混合標準溶液の測定)

図 1 に塩素酸 0.005 mg/L (基準値：0.6 mg/L)、臭素酸 0.0005 mg/L (基準値：0.01 mg/L)、過塩素酸 0.0005 mg/L (目標値：0.025 mg/L)、亜塩素酸 0.03 mg/L (目標値：0.6 mg/L) を含む混合標準溶液を測定して得られた各 MRM クロマトグラムを示しました。これらクロマトグラムから各基準値または目標値の 1/10 以下の濃度においても、十分に検出可能であることが示されました。

分析条件は、表 1 の通りです。



LCMS™-8060

H. Niwa, H. Horiike

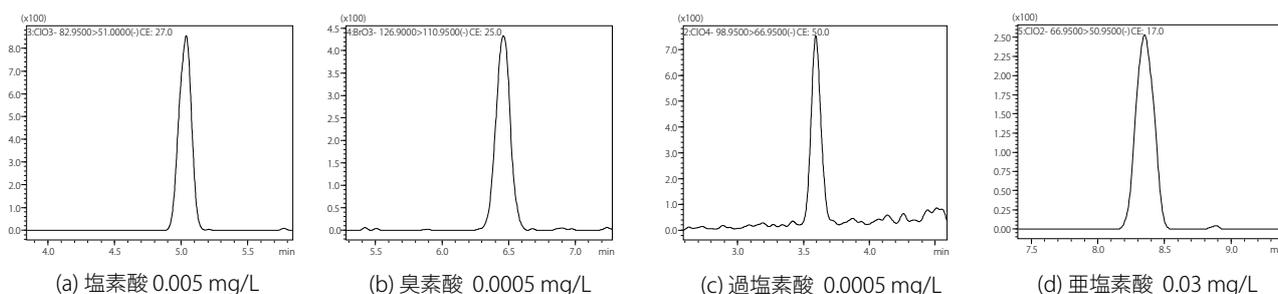


図 1 (a) 塩素酸、(b) 臭素酸、(c) 過塩素酸、(d) 亜塩素酸の各 MRM クロマトグラム

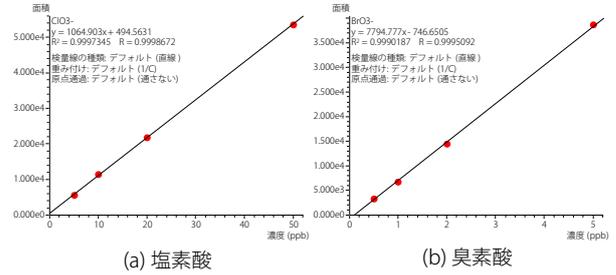
表 1 分析条件

Column	: Acclaim™ Trinity P1 (100 mm × 3.0 mm I.D., 3 μm)		
Mobile phases	: A 200 mmol/L 酢酸アンモニウム含有 0.5 % 酢酸水溶液 B アセトニトリル		
Time program	: B:conc 95 % (0 min) → 90 % (3-10 min) → 5 % (10.5-15.5 min) → 95 % (16-22 min)		
Flow rate	: 0.4 mL/min		
Column temperature	: 35 °C		
Injection volume	: 1 μL		
Ionization	: ESI - Negative		
Probe voltage	: -1.0 kV		
DL temperature	: 150 °C		
Block heater temperature	: 400 °C		
Interface temperature	: 400 °C		
Nebulizing gas flow	: 2 L/min		
Drying gas flow	: 5 L/min		
Heating gas flow	: 20 L/min		
MRM transition	Chlorate ion	<i>m/z</i> 82.95 > 51.00 (定量)	82.95 > 66.95 (確認)
	Bromate ion	<i>m/z</i> 126.90 > 110.95 (定量)	128.90 > 113.00 (確認)
	Chlorite ion	<i>m/z</i> 66.95 > 50.95 (定量)	66.95 > 34.95 (確認)
	Perchlorate ion	<i>m/z</i> 98.95 > 66.95 (定量)	98.95 > 82.95 (確認)

## ■ 塩素酸・臭素酸・過塩素酸・亜塩素酸の各検量線 直線性 (混合標準溶液の測定)

図2に塩素酸 0.005~0.05 mg/L (4点)、臭素酸 0.0005~0.005 mg/L (4点)、過塩素酸 0.0005~0.005 mg/L (4点)、亜塩素酸 0.03~0.6 mg/L (5点)の各濃度範囲にて、外部標準法による検量線を示しました。

各相関係数 (R) は、塩素酸 R>0.999、臭素酸 R>0.999、過塩素酸 R>0.999、亜塩素酸 R>0.999 が得られました。すべての検量線において、良好な直線性を示しました。



## ■ 水道水の分析

水道水 (神奈川県) を用いて添加回収試験を行いました。採水した水道水にエチレンジアミンを添加することで脱塩素処理を行った後、塩素酸 10 µg/L、臭素酸 1 µg/L、過塩素酸 1 µg/L、亜塩素酸 60 µg/L になるよう水道水に標準試料を添加した試験溶液を調製しました。図3に水道水のブランクおよび水道水添加試験溶液をそれぞれ測定し、得られた各MRMクロマトグラムを示しました。また、表2にその定量結果、回収率およびピーク面積値再現性 (%RSD) をそれぞれ示しました。

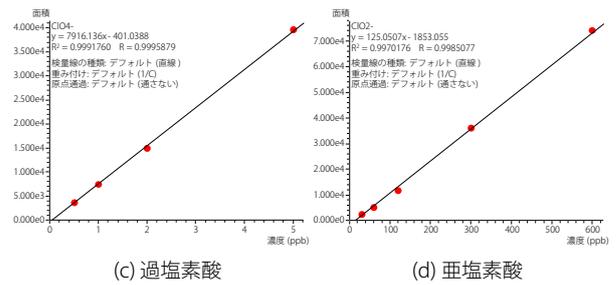


図2 (a) 塩素酸、(b) 臭素酸、(c) 過塩素酸、(d) 亜塩素酸の各検量線

## ■ まとめ

「別表18の2」による方法によりLCMSを用いることで、水質基準項目である塩素酸、臭素酸および要検討項目、水質管理目標設定項目である過塩素酸、亜塩素酸についても精度良く分析が可能であることがわかりました。

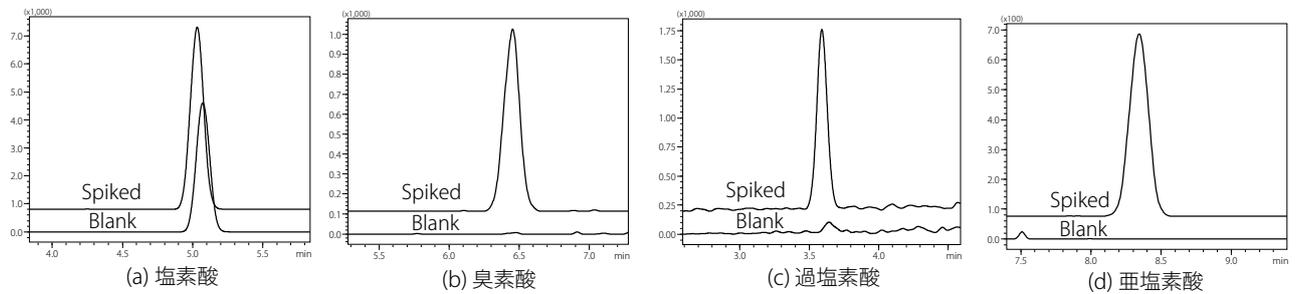


図3 水道水 (ブランク) および水道水添加試料の各MRMクロマトグラム

表2 水道水の添加回収試験結果

成分	水道水添加濃度 (µg/L)	水道水 (ブランク) 定量濃度 (µg/L)	水道水添加試料 定量濃度 (N=5, µg/L)	回収率 (N=5)	%RSD (N=5)
塩素酸	10	29.16	41.19	120%	2.12
臭素酸	1	0.10	1.06	96%	6.32
過塩素酸	1	0.10	1.18	108%	3.77
亜塩素酸	60	N.D.	63.06	105%	2.85

LCMSは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。  
 ACCLAIMは、Dionex社の商標です。  
 その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。  
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

**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：2020年7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。