



Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS を用いた水道水中の臭素酸の分析



Key Words: 水道水、臭素酸、LC/MS/MS

<要旨>

Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS を用いて水道水中に含まれる臭素酸の分析を行いました。水道水への添加回収率は検査水濃度 0.001 mg/L 及び 0.01 mg/L で評価を行いました。添加回収率及び再現性は両濃度とも良好でした。トリプル四重極型 LC/MS を用いる臭素酸の分析法は誘導体化などの前処理が不要であり、簡便で高感度な分析法であることが分かりました。

1. はじめに

水道水中に含まれる臭素酸は消毒剤である次亜塩素酸ナトリウムに含まれる不純物、あるいは原水のオゾン処理における臭化物イオンの酸化生成物などに起因すると考えられています。また、臭素酸は国際がん研究機関(IARC)によりヒトに対する発がん性が疑われる化学物質としてグループ 2B に分類されています。水道水中の臭素酸分析法は厚生労働省告示第 261 号の別表 18 にイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が規定されています。ここでは、サンプルの前処理を必要としないトリプル四重極型 LC/MS を用いた臭素酸の分析法について紹介します。前処理を行わない場合、臭素酸のような無機イオン化合物は ODS に代表されるような逆相系カラムで保持し、水道水中のマトリックス成分と分離・検出することは出来ません。また、HILIC カラムで臭素酸を保持することも可能ですが、イオン交換基を結合したイオン交換カラムを用いる分離モードが最も簡便で有効であると考えられます。ここでは、イオン交換カラムを用いた前処理を行わない臭素酸の分析について紹介致します。なお、臭素酸の基準値は 0.01 mg/L 以下となっていますので、分析法としてはその 1/10 の 0.001 mg/L の臭素酸を再現良く検出できることが必要です。

2. 装置及び測定条件

主な分析条件を Table 1 に示しました。移動相は 25 mM 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを用いるイソクラティック分析です。MS はイオン源に ESI を使い、Negative モードで測定を行いました。測定モードは MRM を用いました。分析カラムは四級アンモニウム基をポリマーゲルに固定化したイオン交換カラムを用いました。

Table 1 分析条件

LC 装置	: Agilent 1260 LC System (Binary Pump system)
カラム	: SYPRON AX-1 (2.1 x 100 mm, 5µm) GL Sciences
溶離液	: A: 25 mM Ammonium Acetate aq., B: Acetonitrile A/B 70/30
注入量	: 10 µL
流速	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40 °C
MS 装置	: Agilent 6470 LCMSMS System
イオン化	: AJS-ESI, Negative
測定モード	: MRM
フラグメンター電圧	: 150 V
コリジョン電圧	: 28eV
プリカーサイオン	: m/z 126.9
プロダクトイオン	: m/z 110.9
乾燥ガス	: 10 L/min at 280 °C
ネプライザー	: 50 psi
シースガス	: 10 L/min at 300 °C



3. 結果及び考察

Fig.1 に標準品のMRMクロマトグラム、Fig.2 に検量線をそれぞれ示しました。

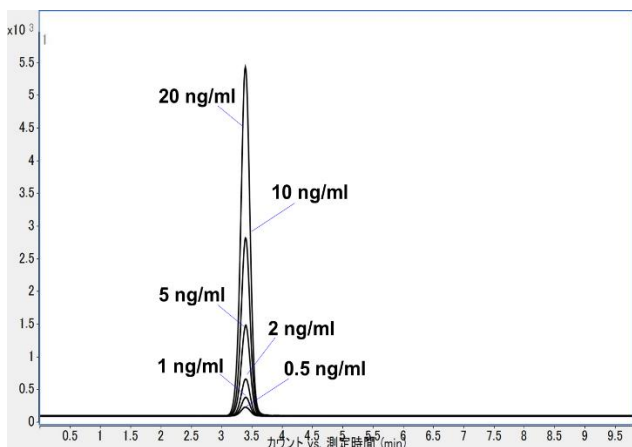


Fig.1 臭素酸標準品のMRMクロマトグラム

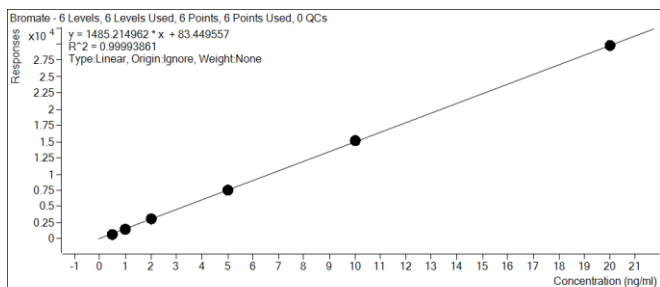


Fig.2 臭素酸標準品の検量線

検量線の濃度範囲は 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 ng/ml の 6 点で、 r^2 は 0.9999 以上と良好でした。

4. 水道水への添加回収

Fig.3 に水道水及び水道水に標準品を 1 ng/ml 及び 10 ng/ml になるように添加したサンプルの MRM クロマトグラムを示しました。また、Table 2 に標準品のピーク面再現性 (n=5)、Table 3 に水道水サンプルの添加回収率、再現性 (n=5) を示しました。

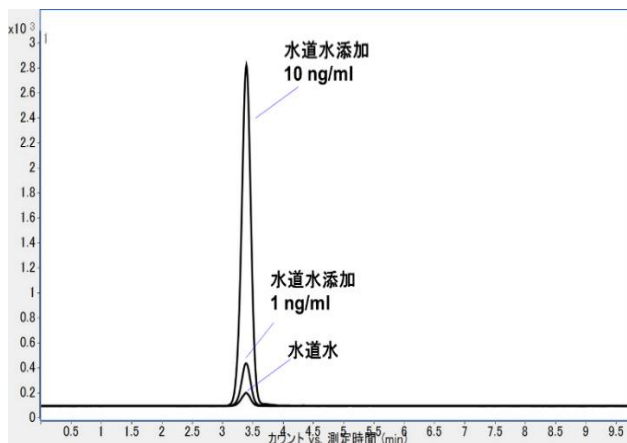


Fig.3 水道水及び水道水標準品添加サンプルのMRMクロマトグラム

Table 2 臭素酸標準品のピーク面積再現性

臭素酸標準品 (mg/L)	濃度 (mg/L)	ピーク面積					平均値	RSD(%)
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5		
STD1	0.0005	755	767	806	763	742	767	3.2
STD2	0.001	1517	1551	1526	1578	1516	1538	1.7
STD3	0.002	3043	3020	3056	3091	2994	2994	1.2
STD4	0.005	7593	7510	7475	7420	7542	7508	0.9
STD5	0.01	15066	15026	14892	14953	14934	14974	0.5
STD6	0.02	29707	29609	29174	29627	29367	29497	0.7

Table 3 水道水の定量値及び回収率

水道水	定量値(ng/ml)					平均値 (ng/ml)	RSD(%)	回収率(%)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5			
水道水	0.311	0.315	0.306	0.328	0.303	0.313	3.1	
水道水添加 0.001mg/L	0.894	0.907	0.92	0.931	0.92	0.914	1.4	91.4
水道水添加 0.01mg/L	9.881	9.999	9.96	10.022	9.939	9.960	0.5	99.6

水道水添加の定量値は水道水に含まれる臭素酸を差し引いた値です。

5. まとめ

Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS を用いた前処理を行わない臭素酸の分析メソッドを作成しました。水道水に 0.001 mg/L 及び 0.01 mg/L になるように標準品を添加した水道水の添加回収率及び再現性の評価を行いました。その結果、添加回収率及び再現性は良好であることが分かりました。

【LC-MS-201612SM-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies