

Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた 水道中臭素酸の分析



Authors

田中 誠也
京野 完

アジレント・
テクノロジー株式会社

要旨

臭素酸は水道水の消毒剤である次亜塩素酸ナトリウム中の不純物、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に起因すると考えられています。また臭素酸の主たる化合物である臭素酸カリウムは、国際がん研究機関（IARC）により、ヒトに対して発がん性を有する可能性がある化学物質としてグループ 2B に分類されています。そのため、厚生労働省の告示法では、水道水中の臭素酸濃度の基準値が 0.01 mg/L (10 µg/L) と規定されています。

臭素酸の検査法としては、厚生労働省告示第 261 号の別表第 18 に記載されているイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法が用いられてきましたが、専用装置が必要であり、さらにポストカラム溶媒で強酸を使用するため、作業性や装置耐久性に問題がありました。平成 29 年 4 月改正で新たな検査法として臭素酸の液体クロマトグラフィー質量分析法（別表 18 の 2）が追加となりました。本報ではこの新しい手法を用い、水道水中の臭素酸分析を行いましたのでご紹介いたします。検出器には Ultivo トリプル四重極 LC/MS を使用しました。

Key words : 臭素酸、LC/MS/MS

分析条件

システム

1260 Infinity II Prime フレキシブルポンプ (G7104C)
 1260 Infinity II バイアルサンプラ (G7129A)
 Ultivo トリプル四重極 LC/MS (G6465AA)
 MassHunter Data Acquisition C.01.00 SR1

主な分析条件を表1に示しました。アイソクラティック分析で、カラムは4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使用しました。MSはESIのNegativeでMRMモードで測定しました。標準品および添加サンプルは超純水で各濃度に希釈し、標準品測定および水道水の添加回収試験を行いました。

表1. 分析条件

LC	
移動相	A:25 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B:アセトニトリル A/B 75/25
カラム	SYPRON AX-1 (2.0 x 100 mm, 5 μm) GL Sciences
流速	0.2 mL/min
カラム温度	40 °C
注入量	10 μL
サンプル溶媒	超純水
分析時間	10.0 min
バイアル	褐色不活性バイアル (5183-2072)
MS	
イオン化	Agilent Jet Stream (AJS-ESI) Negative
測定モード	MRM
ドライガス設定	325 °C, 10 L/min
シーブスガス設定	300 °C, 12 L/min
ネプライザ圧	55 psi
キャピラリ電圧	2000 V
ノズル電圧	0 V
トランジション	126.9 > 110.9
フラグメンタ電圧	125 V
コリジョンエネルギー	18 eV

結果

図1に標準品のMRMクロマトグラム重ね描き、図2に検量線をそれぞれ示しました。臭素酸は保持時間3.3分に良好なピーク形状で検出されました。また直線性も決定係数 (R^2) が0.9999と良好な結果となりました。

標準品の保持時間、面積値、S/N (Peak to Peak)、真度を表2に示しました。0.5 – 20 μg/Lの濃度範囲において、真度は80-120%以内と良好な結果となりました。

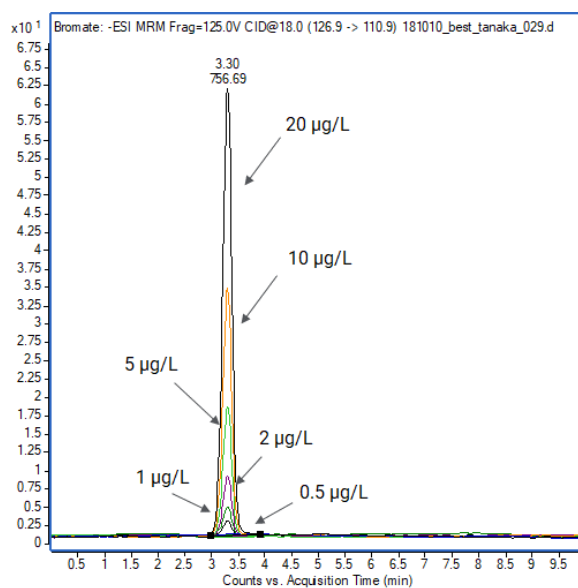


図1. 標準品のMRMクロマトグラム重ね描き (0.5 – 20 μg/L)

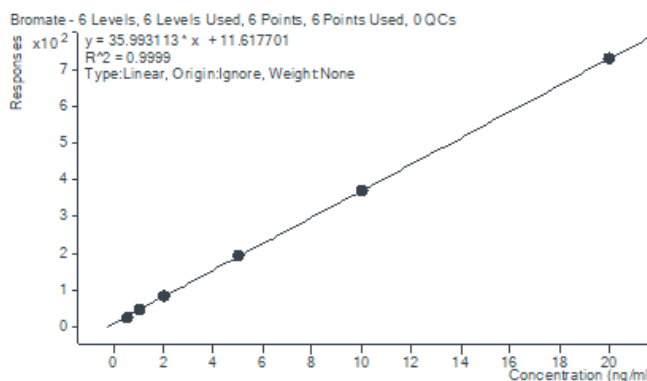


図2. 臭素酸の検量線

表2. 臭素酸標準品の測定結果

	保持時間	面積値	S/N	真度
blank				
0.5 μg/L	3.30	27.1	27	84.9
1 μg/L	3.30	47.2	30	98.3
2 μg/L	3.30	85.7	64	102.7
5 μg/L	3.30	194.2	260	101.4
10 μg/L	3.30	370.8	204	99.8
20 μg/L	3.30	731.1	563	100

S/N : Peak to Peak (ノイズ範囲 1.6 – 2.1 min)

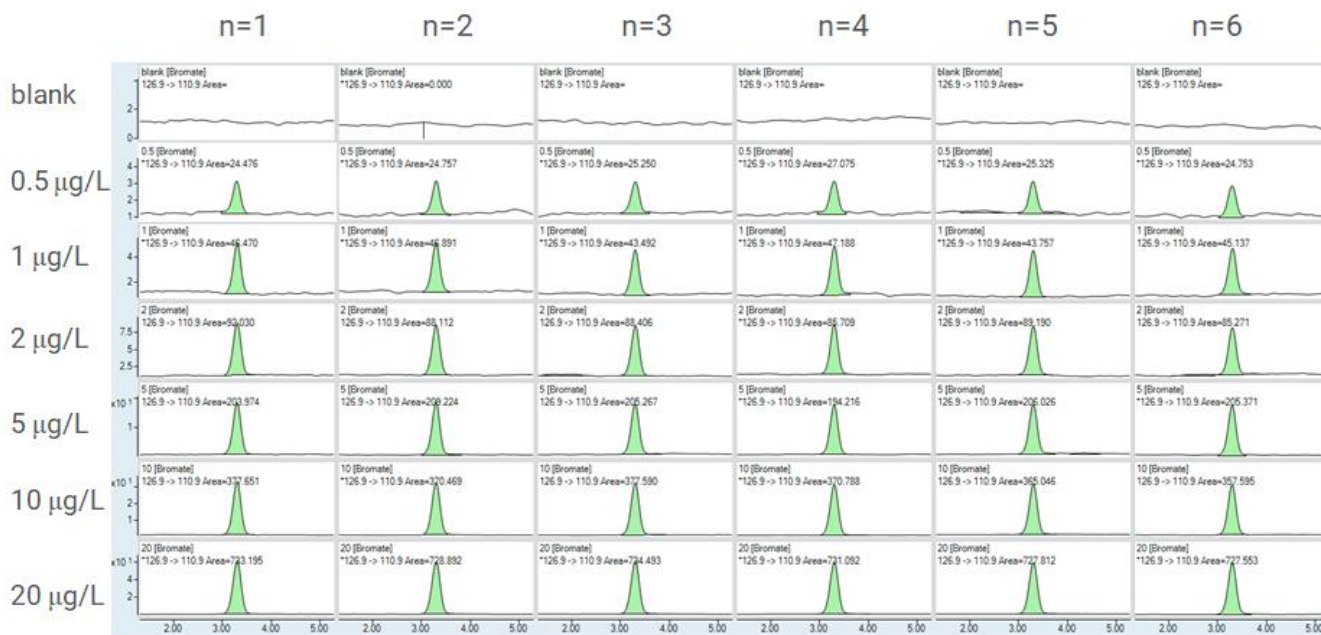


図3. 標準品のMRMクロマトグラム一覧

表3. 標準品の面積値再現性

濃度 [µg/L]	1	2	3	4	5	6	平均値	% RSD
0.5	24.5	24.8	25.3	27.1	25.3	24.8	25.3	3.72
1	46.5	46.9	43.5	47.2	43.8	45.1	45.5	3.53
2	92.0	88.1	88.4	85.7	89.2	85.3	88.1	2.80
5	204.0	209.2	205.3	194.2	206.0	205.4	204.0	2.51
10	377.7	370.5	377.6	370.8	365.0	357.6	369.9	2.08
20	733.2	728.9	734.5	731.1	727.8	727.6	730.5	0.40

続いて標準品の再現性を確認するため、n = 6で繰り返し分析を実施しました。そのMRMクロマトグラム一覧を図3に示しました。また、各濃度の面積値と再現性%RSDを表3にまとめました。0.5 - 20 µg/Lの再現性は4%以下となりました。また、表4に各濃度におけるS/Nを示しました。0.5 µg/Lにおける n = 6の平均のS/Nは 24 となり、Ultivo トリプル四重極LC/MSは十分な感度を有していることが示されました。

表4. 標準品の6回繰り返しのS/N

濃度 [µg/L]	1	2	3	4	5	6	平均値
0.5	20	17	19	27	49	13	24
1	79	36	54	30	43	31	46
2	45	112	150	64	63	85	87
5	139	158	157	260	138	360	202
10	231	317	161	204	346	495	292
20	414	699	571	563	528	364	523

S/N : Peak to Peak (ノイズ範囲 1.6 - 2.1 min)

さらに水道水への添加回収試験を行いました。水道水に、最終濃度 0.5、1、10 µg/Lとなるように臭素酸標準液を添加し、添加回収試験を実施しました。水道水添加の各濃度のMRMクロマトグラムを図4に、定量値・再現性・添加回収率を表5に記載しました。結果は、水道水にわずかにピークが検出されたものの、定量下限以下となりました。また添加回収率は 90 - 110%以内、再現性(n = 6)も4%以内と良好な結果となりました。

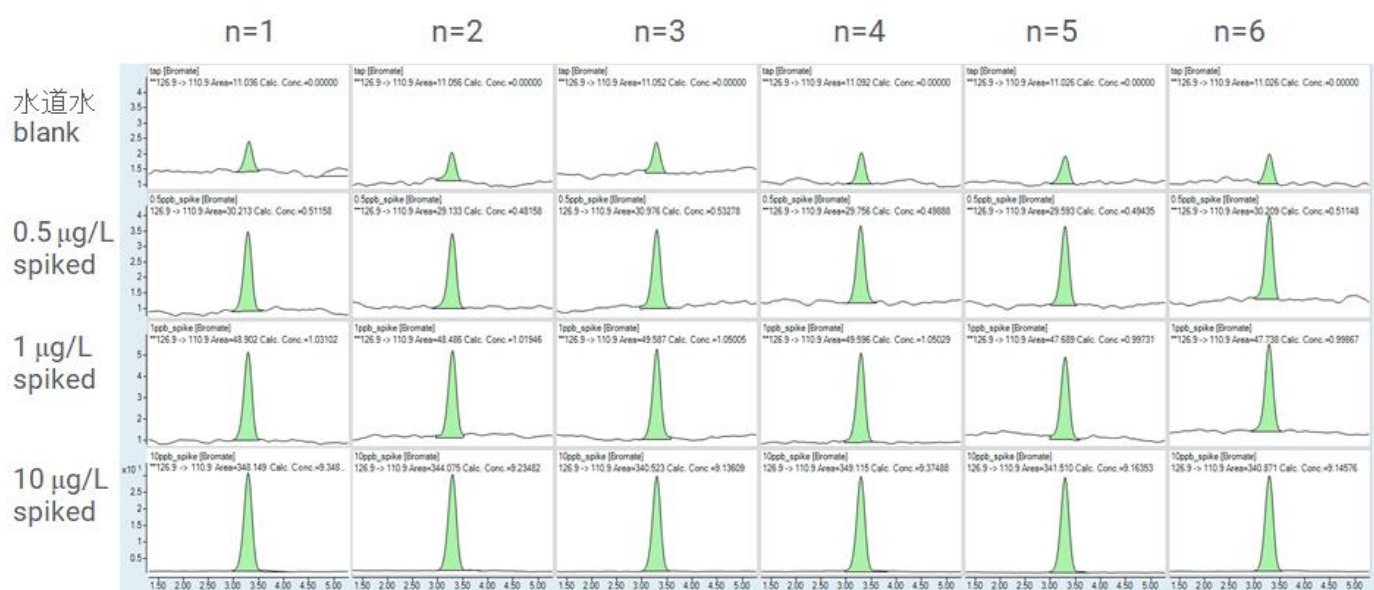


図4. 水道水添加MRMクロマトグラム一覧

表5. 水道水添加サンプルの定量値と再現性

	1	2	3	4	5	6	平均値	% RSD	回収率 [%]
水道水 blank	0	0	0	0	0	0	0.00		
0.5 µg/L spiked	0.51	0.48	0.53	0.50	0.49	0.51	0.51	3.49	104.4
1 µg/L spiked	1.03	1.02	1.05	1.05	1.00	1.00	1.02	2.31	103.4
10 µg/L spiked	9.35	9.23	9.14	9.38	9.16	9.15	9.23	1.14	92.4

まとめ

Agilent Ultivoトリプル四重極LC/MSを用いることで、水道水中の臭素酸の分析が可能となりました。標準品の感度・再現性・直線性も良好であり、水道水に標準品を0.5, 1, 10 µg/Lとなるように添加した添加回収試験においても、回収率・再現性ともに良好な結果が得られました。以上よりUltivo トリプル四重極LC/MSは臭素酸の液体クロマトグラフィー質量分析法（別表18の2）の検出器として有効であることが示されました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, October 30, 2018

LC-MS-201810TA-001