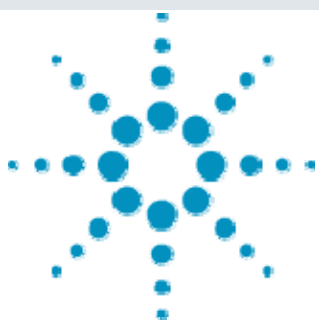




Agilent 6410 による臭素及び酸化ハロゲン酸の高感度分析



＜要旨＞ 水道水の高度処理により生成する酸化ハロゲン酸及び臭素について IC-MS/MS による高感度分析法を検討しました。その結果、イオン源に ESI を使用することで臭素、臭素酸、塩素酸及び過塩素酸を 0.1ppb 以下で測定することが可能でした。また、水道水中及び河川水中から前処理なく直接分析において全化合物を検出することが可能でした。

Key Words: 臭素、臭素酸、塩素酸、過塩素酸、IC-MS/MS、MRM

1. はじめに

水道水中のオゾン高度処理普及に伴い、その副生成物として生じる臭素酸、塩素酸などの酸化ハロゲン酸が注目されています。特に臭素酸は、その発ガン性の問題から、 $\mu\text{g/L}$ レベルの高感度分析が求められています。また、過塩素酸は水道水の消毒副生成物だけではなく過塩素酸アンモニウムの製造または不適切な保管、廃棄により河川水などの生活環境に流出し汚染が懸念されています。従来これら酸化ハロゲン酸の分析にはイオン交換カラムを使用した LC/誘導体化-UV 検出法やイオンクロマトグラフィー(IC)-電気伝導度検出法が用いられていました。一方、近年エレクトロスプレーイオン化(ESI)法を用いた LC-MS, LC-MS/MS 法は様々な環境汚染物質を高感度検出できることから環境分析に広く使用されるようになっていきます。しかし、酸化ハロゲン酸の様にイオン性の強い化合物は LC を使用した場合、高濃度の塩を移動相に添加する必要がありイオン化効率が低下します。従って、移動相中のイオンを除去することが可能なサプレッサー付 IC を用いた IC-MS 法は高感度分析が可能な分析法として注目されています。そこで本研究では電気サプレッサー付 IC を用いた IC-MS/MS 法による臭素、臭素酸、塩素酸及び過塩素酸の一斉分析法の検討を行いました。

2. 装置及び測定条件

分析条件は表.1 に示した通りです。カラムには陰イオン交換カラムを使用し、移動相には、KOH を使用し KOH 濃度を 5-80mM に変更したグラジエント条件で測定しました。また、サプレッサーから出た移動相は 100%純水となることからイオン化効率を向上させる目的でメタノールを 0.05mL/min の流量でイオン源に追加しました。MS 条件はイオン源に ESI を用いた負イオンモードで測定し、臭素以外は MRM モ

ードで測定しました。プリカーサーイオンには(M)⁻を選択しプロダクトイオンには全て(M-0)⁻イオンを選択しました。

実試料には水道水及び河川水を使用し、試料前処理は 0.45 μm フィルターによるろ過のみとしました。

表.1 IC-MS/MS による臭素及び酸化ハロゲン酸の分析条件

IC	: ICS-3000
Column	: Ionpac AG20/AS20(250mm,2.1mm)
Mobile phase	: 5mM KOH/5min—(10min)—30mM KOH—(1min)—80mM KOH/11min
Sample volume	: 100 μL
Flow rate	: 0.2mL/min+methanol:0.05mL/min
MS	: Agilent 6410 LC-MS/MS
Ionization	: ESI(Negative)
Collision energy	: 25V(BrO ₃), 25V(ClO ₃), 0V(Br), 25V(ClO ₄)
Scan range	: m/z 100-400
Drying gas	: 10L/min at 350C
Nebulizer gas	: 345kPa
Fragmentor	: 100V
MRM	: 127>111(BrO ₃), 83>67(ClO ₃), 79(Br), 99>83(ClO ₄)

3. 結果及び考察

標準溶液での結果は図.1 に MRM クロマトグラム、図.2 に検量線を示しました。

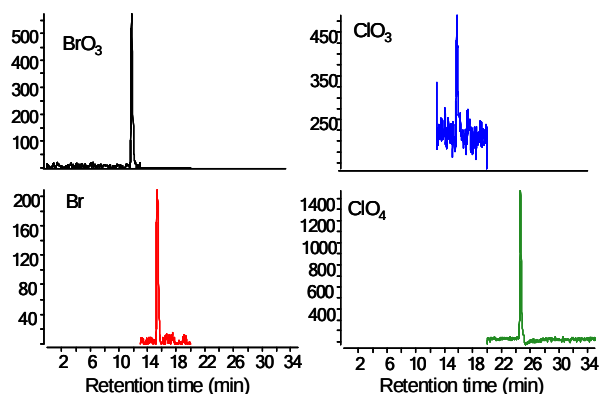


図.1 各イオンの MRM クロマトグラム (0.1ppb)



Agilent Technologies

その結果、全イオンで 0.1ng/mL 以下の検出が可能でした。また直線性についても決定係数 (R^2) は 0.998 以上と良好な結果でした。

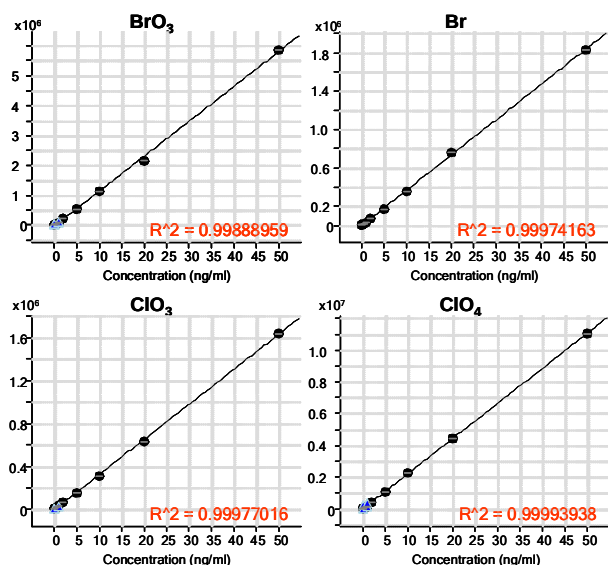


図. 2 各イオンの検量線

実試料には水道水及び河川水を用いましたが、各試料の MRM クロマトグラムは図. 3, 4 に示しました。その結果、水道水中では各イオンが 0.6~20ppb 検出され、河川水では 0.9~1.5ppb 検出されました。

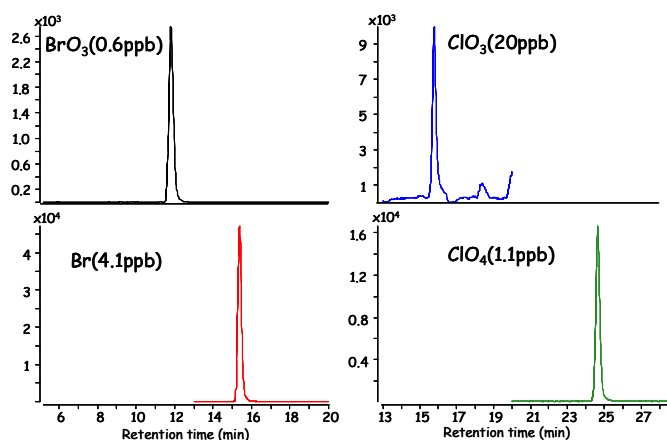


図. 3 水道水中各イオンの MRM クロマトグラム

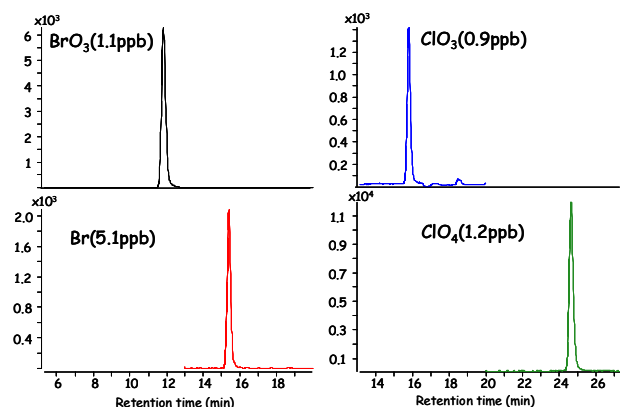


図. 4 河川水中各イオンの MRM クロマトグラム

4. まとめ

今回、IC-MS/MS を用いた水道水及び河川水中の臭素、臭素酸、塩素酸及び過塩素酸の一斉分析法を紹介しましたが、電気サプレッサー付き IC を及び MRM 法を使用することで 0.1ppb 以下の高感度分析が可能でした。また水道水及び河川水を簡単なる過のみで直接分析することで、イオン阻害なく全てのイオンの測定が可能でした。

【LCMS-200809TK-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