

IC-MS/MSを用いた水道水中陰イオン成分、臭素酸イオンおよびハロ酢酸類の一斉分析 -水酸化物溶離液条件

キーワード

イオンクロマトグラフ、質量分析計、IC-MS/MS、水道法、臭素酸、ハロ酢酸

はじめに

「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)の最近の改訂を抜粋して挙げると、平成26年4月に亜硝酸態窒素が水質基準に追加され、その基準値は0.04 mg/Lとなりました。また、平成27年4月にはトリクロロ酢酸の水質基準が0.03 mg/L以下に強化されました。さらに、平成29年4月1日改訂では、臭素酸(BrO₃)の検査方法に液体クロマトグラフー質量分析法が追加されました。

臭素酸分析

今回の改定により、水道水質基準の検査法で規定されている臭素酸分析方法は、イオンクロマトグラフーポストカラム吸光度法(IC-PC)または液体クロマトグラフー質量分析計による分析法(LC-MS/MS)となりました。臭素酸に係る水質基準は0.01 mg/L以下です。

臭素酸分析におけるIC-PCの問題点の多くは、ポストカラム反応試薬にあります。反応試薬は二液使用し、亜硝酸ナトリウムは、メーカーやロットによっては吸光光度計のバックグラウンドやノイズレベルを押し上げる原因になることがあります。硫酸-臭化カリウム溶液は高濃度なため、取り扱いに注意が必要であるなど、問題が提起されることがあります。

表1：分析法の比較表

	臭素酸	一般陰イオン	ハロ酢酸	前処理	備考
IC-PC	○	○	×	無	反応試薬作成の手間
GC-MS	×	×	○	有	煩雑・試薬の取り扱い要注意
LC-MS/MS	○	×	○	有	臭素酸とハロ酢酸類の同時分析不可
IC-MS/MS	○	○	○	無	すべて同時分析可能

ハロ酢酸類

ハロ酢酸類のクロロ酢酸(MCAA)・ジクロロ酢酸(DCAA)・トリクロロ酢酸(TCAA)の検査法は、溶媒抽出ー誘導体化ーGC/MSによる分析またはLC-MS/MSによる分析手法が採用されています。溶媒抽出ー誘導体化法では発がん性物質と疑われる、ジアゾメタン溶液をはじめ各種溶媒を使用して前処理を行います。LC-MS/MSによる分析では、クリーンアップ用固相カラムを用いて高濃度の塩化物イオンや硫酸イオンを除去する前処理を必要とする場合があります。基準値は、以下に示す値です。

クロロ酢酸に係る水質基準 0.02 mg/L以下

ジクロロ酢酸に係る水質基準 0.03 mg/L以下

トリクロロ酢酸に係る水質基準 0.03 mg/L以下

イオンクロマトグラフー質量分析計による分析法 (IC-MS/MS)

臭素酸とハロ酢酸類の分析種成分は、陰イオン交換体を充填したカラムで一斉に分離できることは周知ですが、水質基準値の1/10を定量下限値とした場合に、電気伝導度検出器では限界があり、分析できないものも事実としてあります。しかし、質量分析計を検出器として使用することで、水質基準値の1/10まで検出できるようになり、電気伝導度検出器を併用することで、一般陰イオンも同時に分析できると考えられます。つまり、IC-MS/MSは表1の通り、煩雑な前処理なしで、他の分析法ではできなかった一斉分析を可能にする分析法であるといえます。

水酸化物溶離液のための接続方法

イオンクロマトグラフと質量分析計を接続する際に問題となるのが溶離液に含まれている高濃度の電解質ですが、電解質の除去効率と耐圧が向上したサプレッサーにより、容易に接続できるようになりました。本検討では、Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ RFICシステムとThermo Scientific™ TSQ Fortis™ トリプル四重極質量分析計を用い、日本語環境で操作ができるThermo Scientific™ Chromeleon™ 7ソフトウェアによりDionex Integriion RFICシステムとTSQ Fortisシステム両方の制御とデータ解析を行いました。

Thermo Scientific™ Dionex™ EGC-KOH 500 溶離液ジェネレーターを使用するため、送液するのは超純水のみです。EGCで設定濃度の溶離液を調製し送液します。EGC-KOH 500はポンプと試料ループバルブの間に設置します。配管の例を図1に示します。

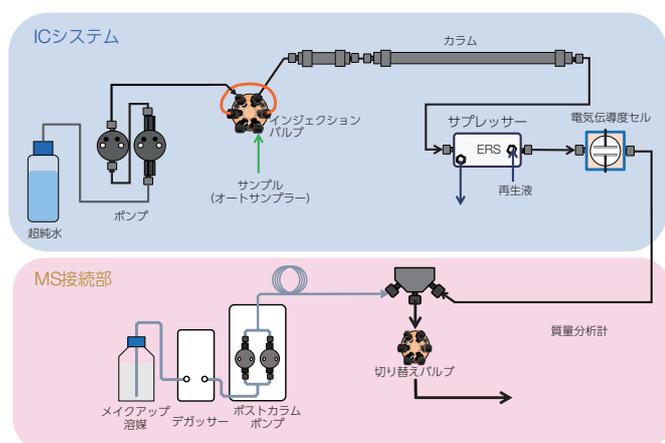


図1：水酸化物溶離液の配管例

分析条件検討

米国環境保護庁(EPA)は、クロロ酢酸(MCAA・DCAA・TCAA)の3種にモノブromo酢酸(MBAA)と2ジブromo酢酸(DBAA)を加えた5種の総濃度として0.06 mg/L (60 µg/L)を最大許容濃度として定めています。水酸化物溶離液条件は、グラジエント条件を使用できることから、分離パターンを調整できます。その利点を活かし、臭素酸イオンとハロ酢酸類をEPAに準拠し5種として、分析条件の検討を行いました。検討した条件を以下および表2に示します。

表2：SRM条件

成分	保持時間	Precursor (m/z)	Product (m/z)	CE (V)	Tube Lens (V)	Q1 Resolution	Q3 Resolution
MCAA	16	93	35	15	130	2	2
BrO ₃	16.2	127	111	23	90	2	2
MBAA	16.8	137	79	12	45	0.7	0.7
DCAA	21	127	83	10	45	0.7	0.7
DBAA	23.2	217	173	10	45	0.7	0.7
TCAA	29.9	163	119	10	45	0.7	0.7

分析条件

IC機器：Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ RFICシステム

カラム：Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG19-4µm 2×50 mm

Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19-4µm 2×250 mm

カラム温度：40℃

溶離液：3 mmol/L (-5~5 min)

3~12 mmol/L (5~18 min)

12~30 mmol/L (18~28 min)

30~50 mmol/L (28~32 min)

50 mmol/L (32~39.9 min)

3 mmol/L (39.9~40 min)

流量：0.25 mL/min

サプレッサー：Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500e 電解再生サプレッサー 2 mm

検出器：電気伝導度

試料注入量：25 µL

メイカアップ溶媒：アセトニトリル100% 0.1 mL/min

MS機器：TSQ Fortis トリプル四重極質量分析計

イオン化法：Negative ESI

スプレー電圧：3.5 kV

シースガス：50

Auxガス：10

Ion Transfer Tube温度：200℃

Vaporizer温度：200℃

分離検討と再現性

図2は実試料(水道水)に、ハロ酢酸類と臭素酸の基準値濃度を添加して測定したクロマトグラムです。上図に電気伝導度(CD)検出クロマトグラム、下図にMS/MSのSRMクロマトグラムを示します。

MCAA・DCAA・TCAA・MBAA・DBAA・臭素酸イオンは、マトリクスである塩化物イオン・硝酸態窒素・硫酸イオンと分離しており、水質基準の1/10の濃度の5回繰り返し再現性RSDは表3に示す通り3.5~9.2%と良好でした。

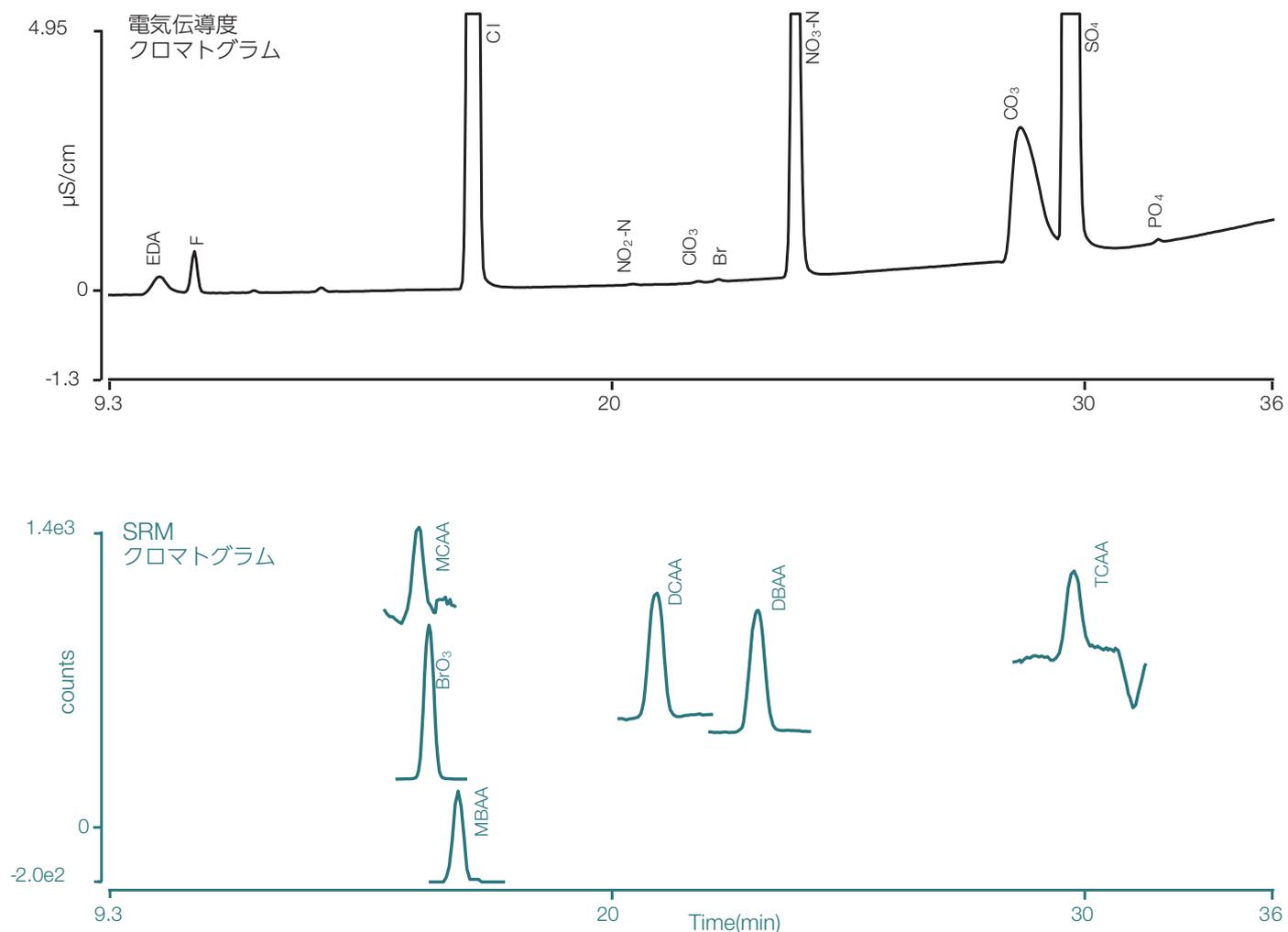


図2: 実試料(水道水)に、基準値(目標値)1/10濃度を添加したクロマトグラム

表3: 標準品の繰り返し再現性

成分名	基準値1/10濃度 (mg/L)	RSD (N=5, %)
MCAA	0.002	6.3
DCAA	0.003	4.4
TCAA	0.003	5.3
BrO ₃ ⁻	0.001	3.5
MBAA	0.002	9.2
DBAA	0.002	5.8

臭素酸イオンとハロ酢酸類の検量線

各成分の検量線を図3に示します。また表4の通り、確認した濃度範囲で、決定係数は0.998~1.000と良好な結果でした。

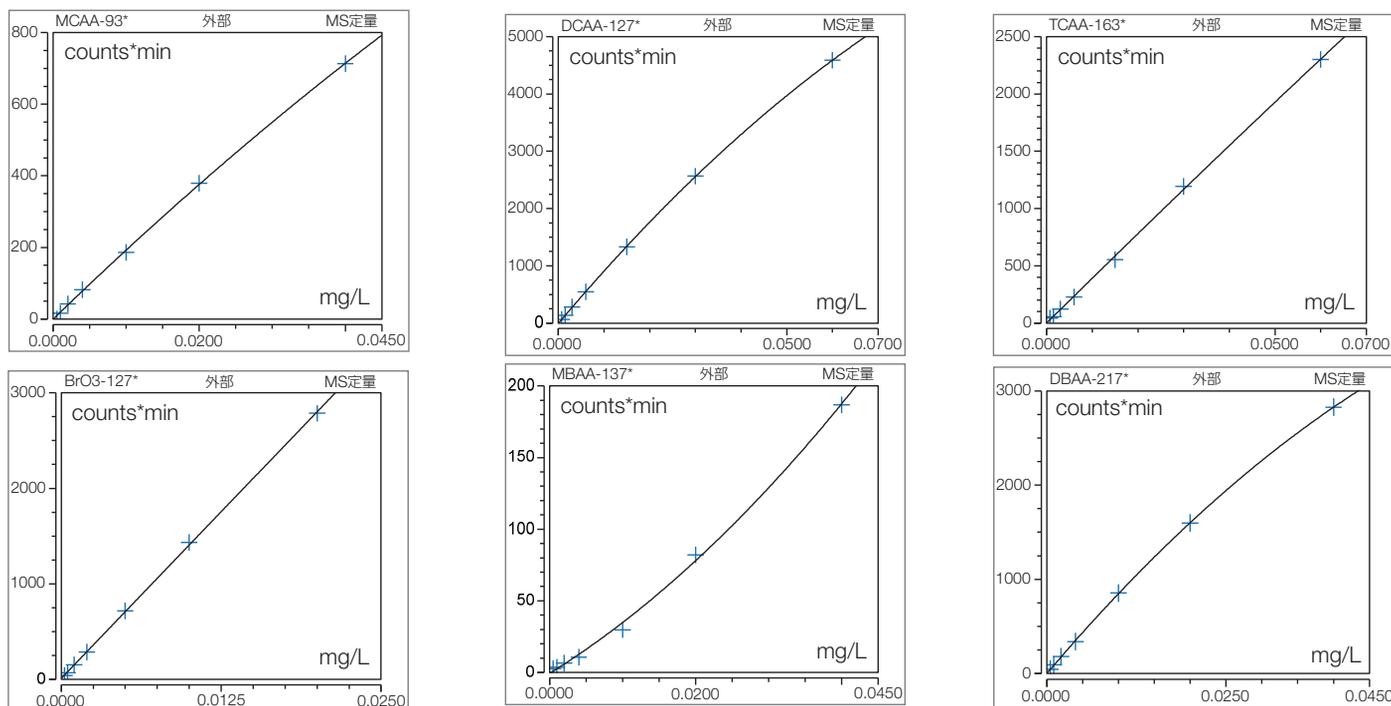


図3：臭素酸とハロ酢酸類の検量線

表4：臭素酸イオンとハロ酢酸類の検量線

ピーク名	近似法	定量基準	校正点数	決定係数
MCAA	曲線、原点無視	面積	7	1.000
DCAA	曲線、原点無視	面積	7	1.000
TCAA	曲線、原点無視	面積	7	1.000
BrO ₃	直線、原点無視	面積	7	1.000
MBAA	曲線、原点無視	面積	7	0.998
DBAA	曲線、原点無視	面積	7	1.000

妥当性評価試験

残留塩素除去剤としてエチレンジアミンを添加した水道水を実試料として本分析条件の妥当性評価試験を行いました。試験は標準品と実試料を5回繰り返し測定しました。

回収率と併行精度の評価には、水質基準値の1/10と、基準値になるようにそれぞれ標準品を添加した実試料を用いました。その結果、基準値の1/10では回収率95~118%で併行精度は0.9~6.6%と良好でした。基準値では回収率101~113%、併行精度は0.9~5.2%と良好で、今回の測定法の高い精度が確認できました(表5)。

表5：回収率と併行精度

	MCAA	DCAA	TCAA	BrO ₃	MBAA	DBAA
水質基準値の1/10						
添加濃度 (mg/L)	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002
回収率	96	107	118	96	95	118
併行精度	5.7	4.3	0.9	6.6	5	6.6
水質基準値						
添加濃度 (mg/L)	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02
回収率	102	107	113	101	103	113
併行精度	2.7	1.7	2.5	2.1	5.2	0.9

一般陰イオンと亜硝酸態窒素、硝酸態窒素と塩素酸イオン

今回の分析条件では、電気伝導度検出器を併用しているため、一般陰イオンと亜硝酸態窒素、硝酸態窒素と塩素酸イオンも同時に分析できます。各イオン種を同時分析する場合、分離が十分にできていることが求められます。塩化物イオンと亜硝酸態窒素、塩素酸イオンと臭化物イオンなどの分離が特に求められます。図4のクロマトグラムから、いずれの成分も分離できていることがわかります。

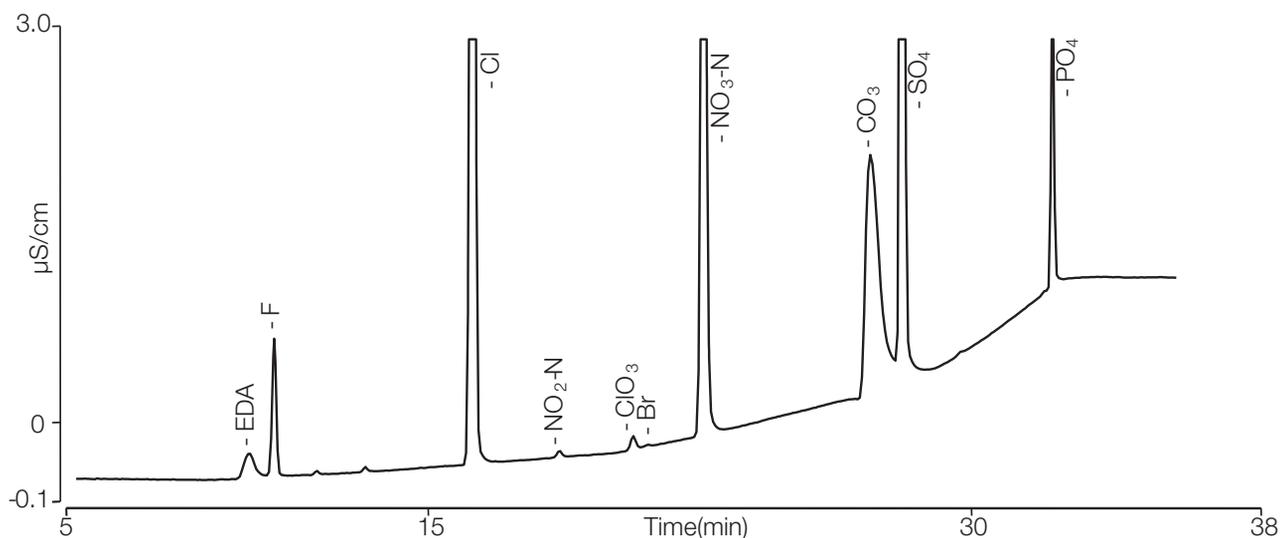


図4：分離検討クロマトグラムの拡大図

フッ化物イオンとエチレンジアミン由来ピークとの分離

水酸化物溶離液条件ではフッ化物イオンの前にEDA(エチレンジアミン)由来のピークが溶出し、フッ化物イオンの定量を妨害することがあります。図5に水道水にEDAを添加したクロマトグラムを示します。EDA添加時のフッ化物イオンとの分離度は1.9で良好でした。

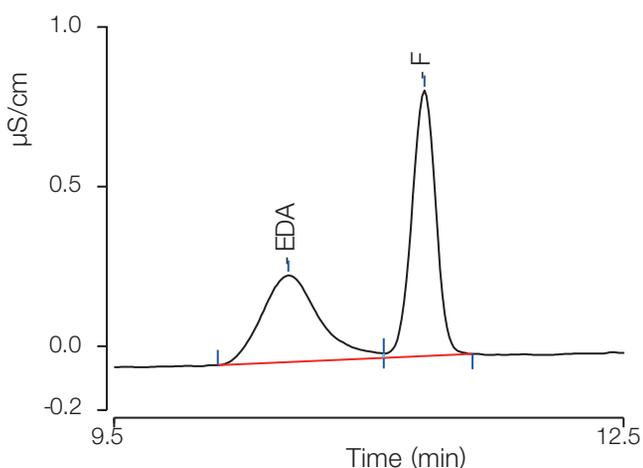


図5：EDAを添加したフッ化物イオン付近のクロマトグラムのクロマトグラム

一般陰イオンと亜硝酸態窒素、硝酸態窒素と塩素酸イオンの検量線

各成分の検量線を図6に示します。また表6の通り、確認した濃度範囲で、決定係数は0.999~1.000と良好な結果でした。

表6：一般陰イオンと亜硝酸態窒素、硝酸態窒素と塩素酸イオンの検量線

ピーク名	近似法	定量基準	校正点数	決定係数
F	直線、原点無視	面積	7	0.999
Cl	直線、原点無視	面積	7	1.000
NO ₂ -N	直線、原点無視	面積	6	0.999
ClO ₃	直線、原点無視	面積	5	0.999
Br	直線、原点無視	面積	5	1.000
NO ₃ -N	直線、原点無視	面積	7	1.000
SO ₄	直線、原点無視	面積	7	1.000
PO ₄	直線、原点無視	面積	6	1.000

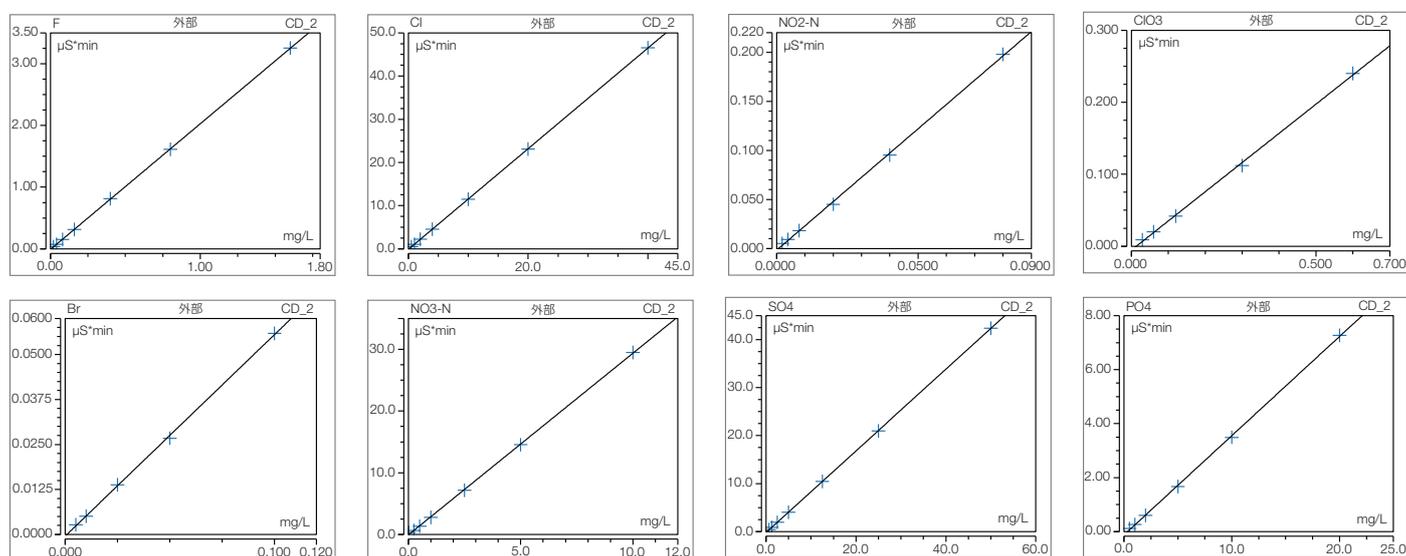


図6：一般陰イオンと亜硝酸態窒素、硝酸態窒素と塩素酸イオンの検量線

まとめ

IC-MS/MSを用いた水道水中陰イオン成分、臭素酸イオンおよびハロ酢酸類の一斉分析方法を検討し、妥当性評価試験を行った結果、本分析条件は妥当であることが確認できました。本分析方法は臭素酸イオン・ハロ酢酸類5種だけでなく一般陰イオンも、前処理なしで一斉に測定できる非常に有効な方法です。

研究用にも使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc IC195-B21090B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC