

LC/MS/MS による水道水中のハロゲン酸及びハロ酢酸の同時分析

Simultaneous analysis of Oxo halides and Haloacetic acids in tap water by LC/MS/MS

既報(T/I No.185)において、水質基準項目に指定されている 5 種類の分析種(臭素酸、塩素酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸)の分析例を紹介しました。本報では、これら 5 種に、水質管理目標設定項目である亜塩素酸、要検討項目である過塩素酸の 2 種を加えた 7 種の一斉分析例を紹介します。

分析条件を表 1 に示します。分析カラムには、TSKgel SuperIC-Anion HS を用いました。溶離液には、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル混合溶液を使用し、イオンの相互作用に加えて親水性相互作用を寄与させるため、塩濃度及び有機溶媒濃度のグラジエント溶離で条件を最適化しました。カラム温度を 20 °C 設定とすることで、亜塩素酸イオンと塩化物イオンとの分離が改善されました。

ハロゲン酸、ハロ酢酸類の基準値(目標値)の 1/10 濃度におけるクロマトグラムを図 1 に示します。水道水での共存が想定される夾雑イオンのクロマトグラムも合わせて示しました。水道水中に高濃度で含まれる塩化物イオンが亜塩素酸イオンの近傍に溶出しますが、亜塩素酸イオンピークへの干渉やイオン化阻害等の影響は認められませんでした。本測定法の定量性を確認した結果を表 2 に示します。検量線が直線性を有する濃度範囲は分析種により異なりますが、いずれも基準値(目標値)の 1/100 までの定量性が確認されました。基準値(目標値)の 1/10 濃度における再現性は、いずれも変動係数(RSD、n=6) 3.5 %以下と良好な結果でした。

表 1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-Anion HS (2.0 mmI.D. × 100 mm, 3.5 µm)			
Eluent : A ; 200 mmol/L CH ₃ COONH ₄			
B ; CH ₃ CN			
Gradient : B conc.(0 min) 98 % → (25 min) 85 % → (26 - 28 min) 50 % → (28.1 - 33 min) 98 %			
Flow rate : 0.3 mL/min			
Column temp. : 20 °C			
Injection volume : 2 µL			
Instrument : TripleTOF5600* (SCIEX)			
Ionization : ESI			
Polarity : Negative			
m/z : BrO ₃ ; 127 / 111	ClO ₃ ; 83 / 67	ClO ₂ ; 67 / 51	ClO ₄ ; 99 / 83
MCAA ; 93 / 35	DCAA ; 127 / 83	TCAA ; 161 / 117	
Cl ; 35	HSO ₄ ; 97	NO ₃ ; 62	Br ; 79

表 2 検量線の濃度範囲及び再現性

Analytes	Quality standards (µg/L)	Calibration curve		RSD(n=6) 1/10 quality standards
		Range (µg/L)	r ²	
BrO ₃	10	0.1-50	0.996	2.1
ClO ₃	600	6-1,000	0.998	1.2
ClO ₂	600	6-1,000	0.997	3.5
ClO ₄	25	0.1-125	0.998	1.7
MCAA	20	0.2-100	0.998	2.5
DCAA	30	0.3-50	0.997	1.5
TCAA	30	0.3-150	0.998	2.2

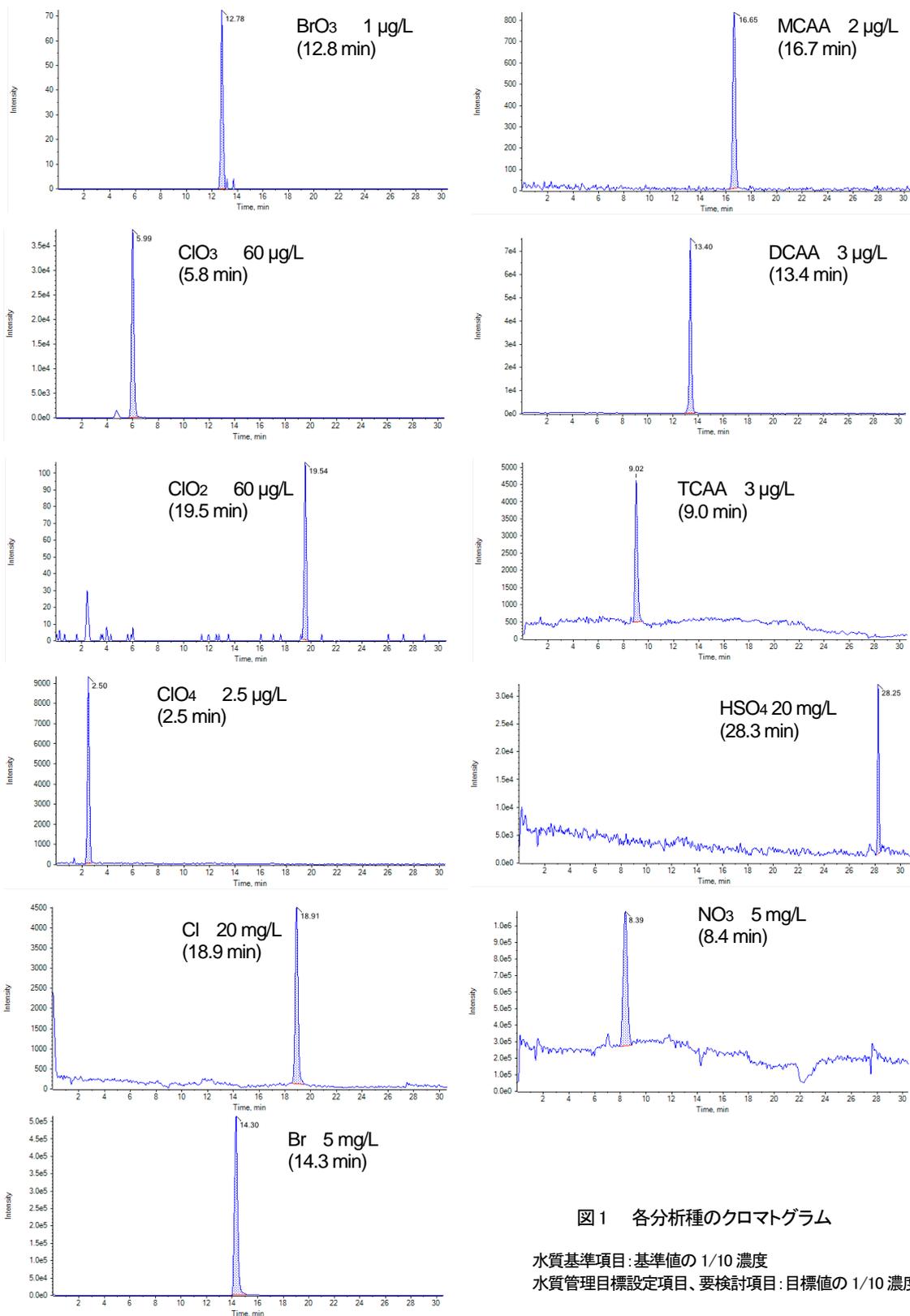


図1 各分析種のクロマトグラム

水質基準項目: 基準値の 1/10 濃度
 水質管理目標設定項目、要検討項目: 目標値の 1/10 濃度

水道水の分析を行った結果、臭素酸、塩素酸及び過塩素酸が検出されました(図 2)。この水道水に、基準値(目標値)及びその 1/10 濃度の分析種を添加し、回収率及び再現性の確認を行った結果を表 3 に示します。夾雑イオンとして、塩化物イオン 11 mg/L、硫酸イオン 12.7 mg/L、硝酸イオン 1.5 mg/L が含まれていましたが、添加回収率は 97~105 %、変動係数(RSD, n=10)は 4.0 % 以下となり、水道水への適用が十分可能であることを示す結果が得られました。

試料溶液中に含まれる夾雑イオンに対する本法の頑健性を確認するため、分析種の基準値(目標値)の 1/10 濃度の溶液に、塩化物イオン又は硫酸イオンを 10~200 mg/L になるように添加した溶液を調製して測定を行いました。その結果、98~104 %の回収率が得られ、塩化物イオンや硫酸イオンが 200 mg/L 含まれる試料溶液においても測定結果への影響は認められず、クロマトグラムも良好でした。

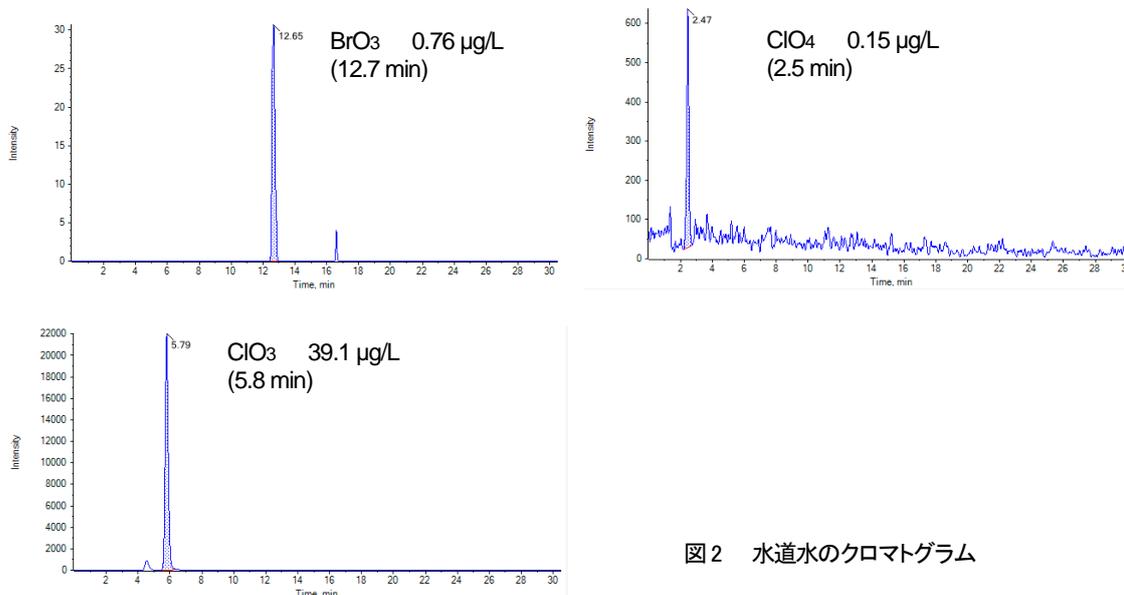


図 2 水道水のクロマトグラム

表 3 水道水への添加回収率確認結果

Analytes	Concentration spiked in tap water (µg/L)	Recovery (%)	RSD (% , n=10)
BrO ₃	1	98.5	2.6
	10	99.4	1.5
ClO ₃	60	98.4	1.9
	600	99.7	1.3
ClO ₂	60	101.5	3.5
	600	100.5	2.4
ClO ₄	2.5	104.2	2.6
	25	102.1	2.1

Analytes	Concentration spiked in tap water (µg/L)	Recovery (%)	RSD (% , n=10)
MCAA	2	97.2	2.4
	20	98.6	1.8
DCAA	3	98.6	2.8
	30	99.4	2.3
TCAA	3	99.2	3.1
	30	99.3	2.7

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
特注サイズ [*]	TSKgel SuperIC-Anion HS	3.5 µm	2.0 mm I.D. × 100 mm

^{*}本製品については担当営業にお問合わせ下さい。



※ “TSKgel”は、日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等は、その数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。