

LC/MS/MS による水道水中の臭素酸の分析

Analysis of Bromic acid in tap water by LC/MS/MS

水道水の消毒副生成物である臭素酸は、発がん性があることが知られており、水質基準項目にも指定されている物質です(基準値: 10 µg/L)。検査方法として、厚生労働省告示第 261 号別表第 18 により、“イオンクロマトグラフ—ポストカラム吸光光度法”が採用されていますが、この方法は、高濃度の硫酸を使用する点や装置構成の煩雑さ、検出感度の低さ等の問題が指摘されていました。2016 年 12 月、厚生労働省により、臭素酸の分析法として別表第 18 の 2 “液体クロマトグラフ—質量分析法”が追加されることが示されました(2017 年 4 月 1 日適用予定)。

本報では、イオン交換作用と親水性相互作用とを複合的に作用させた分離モードを用いて、臭素酸と同様に消毒副生成物である塩素酸(基準値: 600 µg/L)、クロロ酢酸(MCAA、基準値: 20 µg/L)、ジクロロ酢酸(DCAA、基準値: 30 µg/L)、及びトリクロロ酢酸(TCAA、基準値: 30 µg/L)との同時分析を行った例を紹介いたします。

分析条件を表 1 に示します。分析カラムには、強陰イオン交換カラムを使用しました。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媒を使用し、塩濃度及び有機溶媒濃度グラジエント溶離により各分析種の分離を行いました。オキソ酸及びハロ酢酸は SRM モードで検出し、水道水中の夾雑成分である無機イオン 4 種は、SIM モードで検出しました。

各標準物質のクロマトグラムを図 1 に示します。水道水中に高濃度で含まれる塩化物イオンと硫酸イオンの溶出時間が遅いため、分析種へのイオン化阻害等が起こりにくい条件となっています。また、臭化物イオンは、クロロ酢酸の近傍に溶出しますが、水道水中では低濃度であるため、クロロ酢酸の定量への影響は小さいものと考えられます。

表 2 に、検量線の濃度範囲、再現性及び IDL を示します。いずれの分析種も、0.1~10 µg/L の濃度範囲において、 $r^2 = 0.996$  以上の相関係数を有する直線性が得られ、基準値の 1/100 以下の濃度でも十分に検出可能であることが確認されました。

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 <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>				
B : CH <sub>3</sub> CN				
Gradient : B conc.(0 min) 95 % → (10-11 min) 60 % → (11.1-20 min) 95 %				
Flow rate : 0.3 mL/min				
Column temp. : 40 °C				
Injection volume : 2 µL				
Instrument : TripleTOF5600+ (SCIEX)				
Ionization : ESI				
Polarity : Negative				
Temperature : 500 °C				
m/z :	BrO <sub>3</sub>	127 / 111	Cl	35
	ClO <sub>3</sub>	83 / 67	SO <sub>4</sub>	96
	MCAA	93 / 35	NO <sub>3</sub>	62
	DCAA	127 / 83	Br	79
	TCAA	161 / 117		

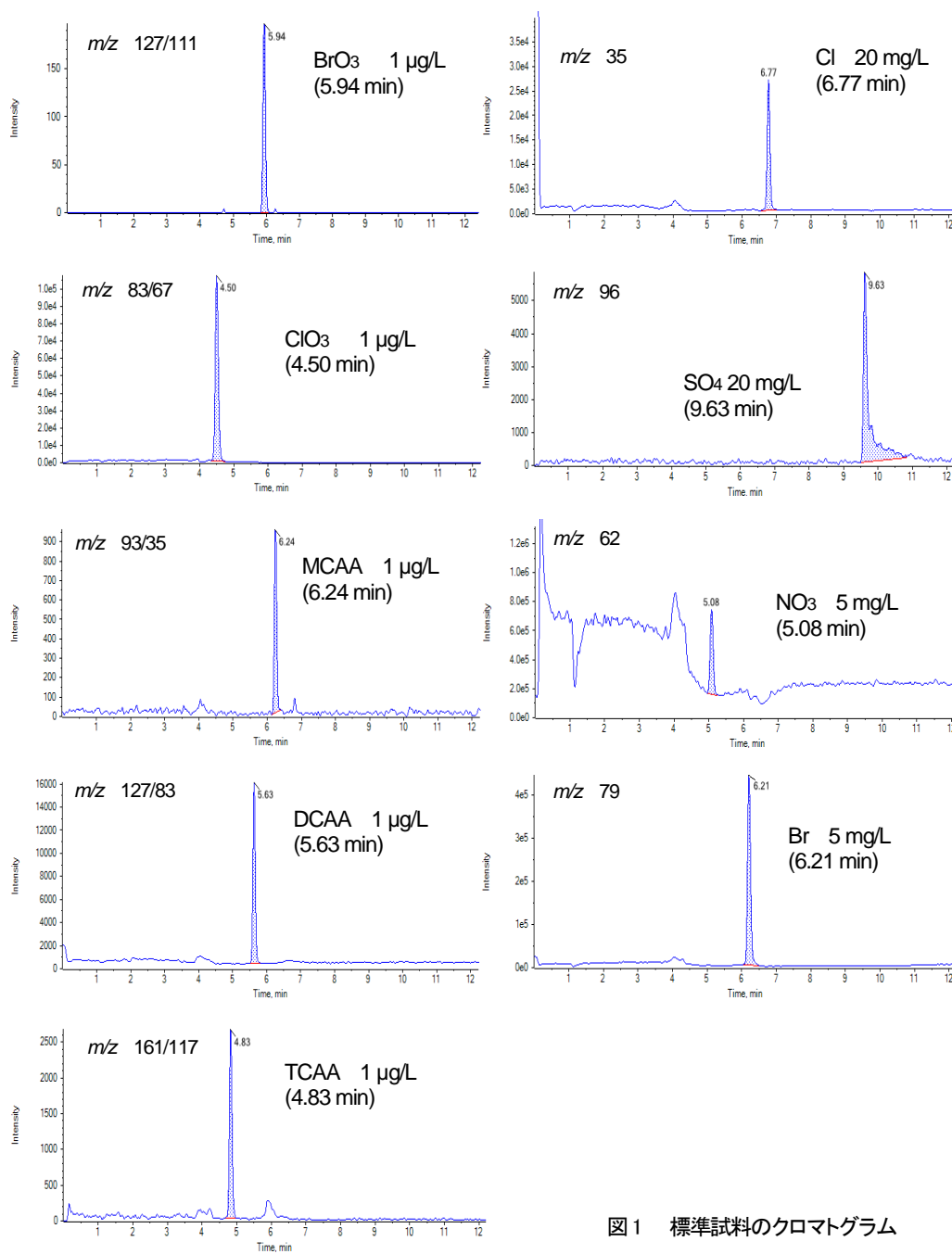


図1 標準試料のクロマトグラム

表2 検量線の濃度範囲、再現性及び装置検出下限

Analytes	Calibration curve		0.5 µg/L	IDL (µg/L)
	Range (µg/L)	$r^2$	RSD (n=5)	
BrO <sub>3</sub>	0.1-10	0.996	1.7	0.003
ClO <sub>3</sub>	0.1-10	0.998	1.2	0.008
MCAA	0.1-10	0.998	2.5	0.03
DCAA	0.1-10	0.997	2.4	0.01
TCAA	0.1-10	0.998	2.2	0.01

水道水の分析により得られたクロマトグラムを図2に示します。水道水1Lに対してエチレンジアミン1mLを添加したものを測定試料とし、更に、塩素酸の測定では、純水で100倍希釈したものを測定しています。表3に、標準物質を添加した水道水(添加濃度:臭素酸1.0µg/L、塩素酸50µg/L)を測定し、回収率と再現性を確認した結果を示します。

今回測定した水道水からは、臭素酸0.37µg/L、塩素酸50.5µg/Lが検出されました。また、添加回収率は97~105%、変動係数(RSD, n=5)は3.0%以下の結果が得られ、夾雑イオン種(塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン)による影響は認められませんでした。

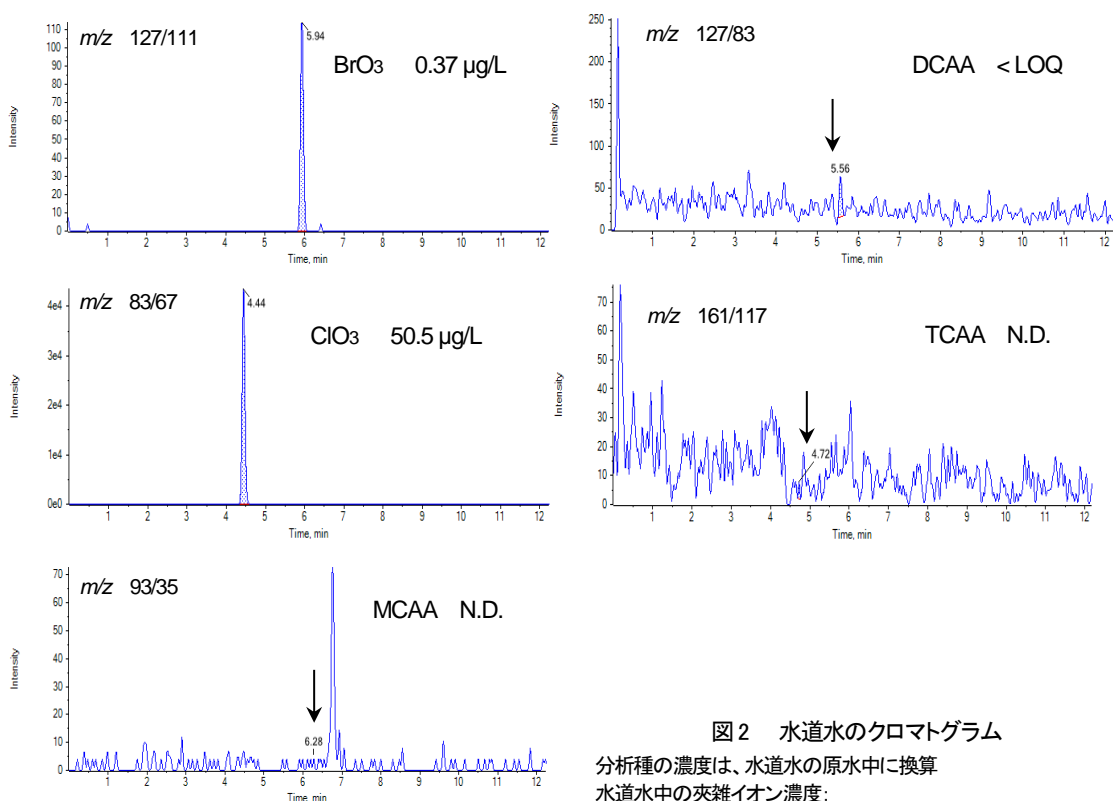


図2 水道水のクロマトグラム

分析種の濃度は、水道水の原水中に換算

水道水中の夾雑イオン濃度:

塩化物イオン 11.0 mg/L 硫酸イオン 12.7 mg/L 硝酸イオン 1.5 mg/L

表3 水道水への添加試験結果

Analytes	Tap water (µg/L)	Concentration spiked in tap water (µg/L)	Tap water spiked analytes (µg/L)	Recovery (%)	RSD (% , n=5)
$\text{BrO}_3$	0.37	1	1.38	101	2.1
$\text{ClO}_3$	50.5	50	103	105	1.4
MCAA	N.D	1	0.99	99	2.7
DCAA	N.D	1	1.02	102	2.5
TCAA	N.D	1	0.97	97	2.3