

# IC-MS/MSを用いた水道水中臭素酸イオン、ハロ酢酸類及び陰イオン成分 一斉分析法の検討

一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター  
松巾 宗平

## 1. 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)」が改正され、臭素酸の検査方法に平成29年4月より別表第18-2(液体クロマトグラフー質量分析法、以下LC-MS/MS法)が追加された。

LC-MS/MS法は従来のイオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法に比べ、濃硫酸を用いないことから機器への負担が小さく、効率的かつ高感度に分析を行うことが可能である。しかし、質量数が小さいフッ化物イオン及び塩化物イオンとの同時分析が困難である。

一方、イオンクロマトグラフー質量分析装置(IC-MS/MS)を用いた臭素酸、ハロ酢酸類及び陰イオンの同時分析の事例が報告されている。IC-MS/MS法では電気伝導度検出器(以下CD)でフッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン及び亜硝酸イオンを、MS/MSで臭素酸及びハロ酢酸類を測定することで、反応試薬、溶離液の調製が不要となり、1回のインジェクションで一斉分析が可能である。

また、ICは水道水中の陰イオンの測定用として水質検査機関に普及しており、これに既存のMS/MSを接続してIC-MS/MSを構成することが可能であれば、機器の導入に関する問題を解決できると考える。

そこで、IC-MS/MSを構成し、臭素酸、ハロ酢酸類及び陰イオン成分の一斉分析を検討した。

## 2. 調査方法

本検討の対象物質として、臭素酸、モノクロロ酢酸(以下MCAA)、ジクロロ酢酸(以下DCAA)、トリクロロ酢酸(以下TCAA)、フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、塩素酸(水質基準項目)及び亜塩素酸(水質管理目標設定項目)を選択した。

臭素酸、MCAA、DCAA及びTCAAはMS/MSを、その他の対象物質はCDを用いて測定した。表1にSRM条件を、表2に装置及び測定条件を示す。

本分析条件を用いて、分離状況の確認、検量線の評価及び添加試料の評価を行った。

表1 SRM条件

成分	Precursor( <i>m/z</i> )	Product( <i>m/z</i> )	DP(V)	CE(V)	CXP(V)
MCAA	92.9	35.0	-25	-16	-3
BrO <sub>3</sub>	126.9	110.9	-40	-32	-5
DCAA	126.9	82.9	-35	-14	-3
TCAA	160.9	116.9	-20	-10	-5

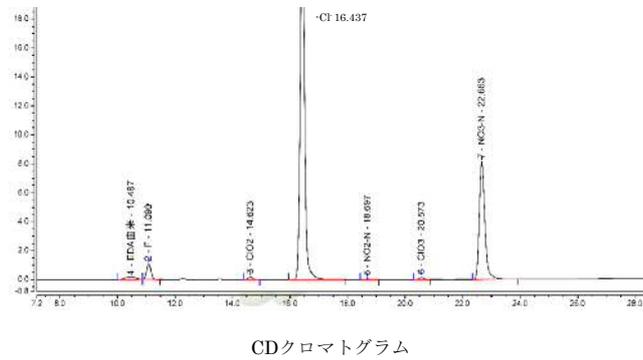
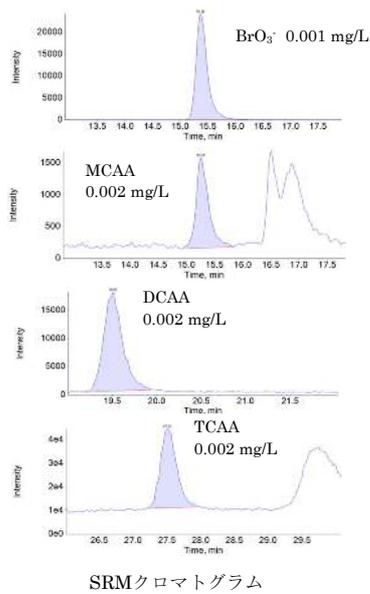
表 2 装置及び測定条件

装置	測定条件	
IC	メーカー	Thermo Fisher Scientific
	型式	Integrion RFIC
	カラム	Dionex Ionpac AS19 4 $\mu$ m
	カラム温度	40°C
	溶離液ジェネレータ	EGC-KOH 500
	グラジエント条件	3 mmol/L (0~5 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 (32~40 min)
		3 mmol/L (40~45 min)
流量	0.25 mL/min	
サブプレッサー	Dionex AERS 500e 2 mm	
検出器	電気伝導度検出器	
試料注入量	25 $\mu$ L	
メイクアップ ポンプ	メーカー	フロム
	型式	UI-22-110S
	溶媒	アセトニトリル (関東化学 LC-MS用)
	流量	0.1 mL/min
	脱気装置	BG-32-02
MS/MS	メーカー	SCIEX
	イオン化法	Negative ESI
	Collision gas	12 (0~19 min)→4 (19~26 min)→12 (26 min~)
	Curtain gas	40 (0~19 min)→20 (19~26 min)→40 (26 min~)
	Ion source gas 1	70
	Ion source gas 2	60
	Ionspray voltage	4500 (0~19 min)→3000 (19~26 min)→4500 (26 min~)
	ヒーター温度	300°C

### 3. 結果

#### 1) 分離状況の確認

図 1に水道水に標準試薬を添加した試料を測定したクロマトグラムを示す。左図にMS/MSのSRMクロマトグラムを、右図にCDクロマトグラムを示す。いずれの成分も分離状況は良好であった。



(F: 0.01mg/L, ClO<sub>2</sub>:0.06mg/L, Cl:4.0mg/L, NO<sub>2</sub>:0.004mg/L, ClO<sub>3</sub>:0.06mg/L, NO<sub>3</sub>:1.0mg/L)

図 1 クロマトグラム

## 2) 検量線の評価

各成分の検量線を図 2に示す。また、表 3に検量線の評価を示す。いずれの成分も各点の真度は 91.2~109.4%、3回繰り返し測定による精度 (RSD%) は0.1~8.7%と良好な結果であった。

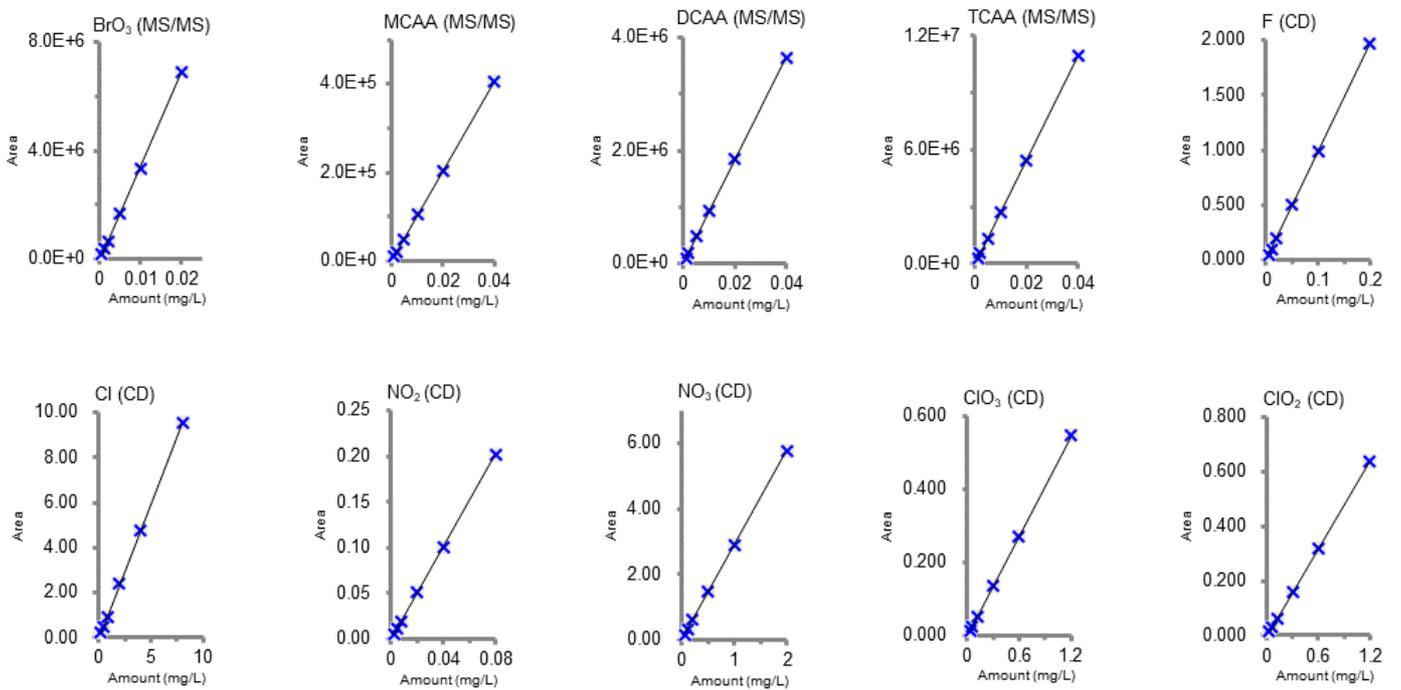


図 2 検量線

表 3 検量線の評価

ピーク名	近似法	校正点数	決定係数	定量範囲 (mg/L)	各検量点の真度 (N=3, %)	各検量点の精度 (N=3, RSD %)
BrO <sub>3</sub>	直線・原点無視	6	0.999	0.0005~0.02	97.8~105.4	0.8~4.8
MCAA	直線・原点無視	6	0.999	0.001~0.04	95.6~103.2	0.7~6.1
DCAA	直線・原点無視	6	0.999	0.001~0.04	91.2~104.8	0.2~8.7
TCAA	直線・原点無視	6	0.999	0.001~0.04	96.0~102.6	0.7~6.1
F	直線・原点無視	6	1.000	0.005~1.0	99.0~100.4	0.1~3.3
Cl	直線・原点無視	6	1.000	0.2~8.0	96.4~106.6	0.1~0.6
NO <sub>2</sub> -N	直線・原点無視	6	1.000	0.002~0.08	93.8~109.4	0.1~3.0
NO <sub>3</sub> -N	直線・原点無視	6	1.000	0.05~2.0	92.2~104.6	0.1~0.4
ClO <sub>3</sub>	直線・原点無視	6	1.000	0.03~1.2	97.5~100.9	0.9~4.8
ClO <sub>2</sub>	直線・原点無視	6	1.000	0.03~1.2	98.1~106.6	0.2~0.9

## 3) 添加試料の評価

岐阜市の水道水を用いて添加試料の評価を行った。残留塩素を除去するためエチレンジアミンを50 mg/Lとなるように添加した。真度と併行精度の評価には、水質基準値の1/10と基準値又はそれら以下となるように標準試薬を添加した試料を用いた。添加試料をそれぞれ5回繰り返し測定した結果を表4に示す。基準値の1/10では真度91.8~101.8%で、併行精度は0.2~3.3%で、基準値では真度92.4~98.8%で、併行精度は0.1~2.7%であった。

表 4 添加試料の真度及び併行精度

成分	基準値等	添加濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	添加濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)
	(mg/L)	基準値の1/10			基準値		
BrO <sub>3</sub>	0.01	0.001	95.7	1.9	0.01	92.4	1.8
MCAA	0.02	0.002	101.8	3.3	0.02	95.1	2.7
DCAA	0.03	0.002	97.5	1.2	0.02	97.0	1.0
TCAA	0.03	0.002	100.5	1.2	0.02	98.8	2.1
F	0.8	0.01	91.8	0.2	0.1	98.5	0.3
Cl	200	4.0	92.1	0.4	—	—	—
NO <sub>2</sub> -N	0.04	0.004	92.2	0.3	0.04	97.6	0.1
NO <sub>3</sub> -N	10	1.0	93.1	0.4	—	—	—
ClO <sub>3</sub>	0.6	0.06	98.2	0.3	0.6	98.6	0.2
ClO <sub>2</sub>	0.6	0.06	99.7	2.4	0.6	98.7	0.3

## 4. まとめ

今回、IC-MS/MSを用いた水道水中臭素酸イオン、ハロ酢酸類及び陰イオン成分の一斉分析法の検量線及び添加試料の妥当性を確認したところ、良好な結果が得られた。本法を用いることで、水道水質検査における分析時間の短縮が期待される。

## 5. 謝辞

本検討において機器を提供していただいたThermo Fisher Scientific 株式会社へ感謝する。