

液体クロマトグラフ質量分析計による水道水中の塩素酸の分析

藤原 康博

Measurement of Chloric Acid in Tap Water by LC/MS/MS

Yasuhiro FUJIWARA

Abstract

An analytical method for chloric acid in tap water was examined using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). This analysis indicated that the calibration curve of chloric acid showed good linearity in the range of 0.4-10 µg/L. The repeatability accuracy of measurement of 0.4-10 µg/L chloric acid standard solution ($n = 3$) was as good as 0.2-4.3%. The repeatability, intermediate precision, accuracy for determining chloric acid in tap water by recovery tests satisfied with criteria in the guidelines of Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan.

Key words: chloric acid, tap water, LC/MS/MS, validation

I はじめに

塩素酸は、浄水の過程で消毒剤として使用される次亜塩素酸ナトリウムや二酸化塩素の分解で生成する消毒副生成物であり[1]、赤血球の障害作用などにより耐用一日摂取量が 30 µg/kg 体重/日と定められている[2]。水道水における検出頻度も高いことから、水道水質基準項目となっており、基準値は 0.6 mg/L 以下である[3]。

水道水中の塩素酸の分析法は、厚生労働省告示で定められており、イオンクロマトグラフ法が唯一の方法となっている[4]。ただし、この方法による一般的な分析条件では、塩素酸イオンと硝酸イオンのピークが重なることがあり、定量値に影響を与える恐れがある。

一方、臭素酸の分析法として 2017 年に追加された液体クロマトグラフ質量分析法において、同時に塩素酸の分析も可能であるとの報告が見られる[5]。そこで、液体クロマトグラフ質量分析計による水道水中の塩素酸の分析を検討した。

II 方法

1) 試薬

塩素酸標準原液は、関東化学製 1000 mg/L 標準液を使用した。分析時の移動相に用いた酢酸アンモニウムはナカライテスク製の 1 mol/L 溶液(高速液体クロマトグラフ用)を、アセトニトリルは関東化学製の残留農薬・PCB 試験用を使用した。

表1 分析条件

LC	注入量	5µL
	カラム温度	40°C
	移動相	(A)25 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (B)アセトニトリル (A):(B)=70:30 Isocratic 15 min
	移動相流速	0.2 mL/min
MS	イオン化法	ESI(-)
	測定イオン	83>67(定量), 83>51(確認)

2) 分析条件

液体クロマトグラフ質量分析計は AB SCIEX 製の Exion LC および TQ4500 を使用した。分離カラムには GL Sciences 製 SYPRON AX-1 (5 µm, 2.1 × 100 mm) を用い、分析条件は表1の通りとした。

3) 妥当性評価

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン[6]に基づいて、妥当性評価を実施した。

検量線用標準液の濃度は、0.4、0.6、1、2、4、6、10 µg/L の 7 段階とし、濃度の低いものから順番に測定し、この一連の測定を 3 回行った。

添加試料の試験は 5 日間、各 5 併行で実施した。添加を行う水は、大阪市立環境科学研究センター(大阪市天王寺区)で採取した水道水とし、添加濃度は基準値の 600 µg/L 及びその 10 分の 1 である 60 µg/L に設定した。なお、検水 1 L に対して 50 mg/mL のエチレンジアミン溶液 1 mL を加えて脱塩素処理を行った。次に、精製水で添加前の水道水は 20 倍希釈、添加試料は 100 倍希釈

し、続いてADVANTEC製DISMIC-13CP(孔径0.20μm)でろ過し、ろ液を装置に注入した。

4) 水道水の分析

大阪府内の3箇所において水道水を採取し、直ちにエチレンジアミン溶液を添加した。実験室に持ち帰り、精製水で20倍希釈後にろ過し、当日中に測定した。それぞれの試料について5回操作し、繰り返し誤差を求めた。

III 結果および考察

1) 検量線の直線性

標準試料を0.1~600μg/Lの16段階調製し、各3回測定した結果のピーク面積平均値を図1に示した。塩素酸が20μg/L以上になると、直線性を示さないことが明らかとなった。この原因として、ESIイオン化過程でイオン性の高い塩素酸の親イオンが大量に発生し、イオン源内で過飽和状態を起こしていることが推測された[5]。0.4~10μg/Lの7段階のみの結果を表すと、高い直線性を示すことが分かった。したがって、以降の分析では0.4~10μg/Lの7段階の標準液を用いて検量線を作成することとした。

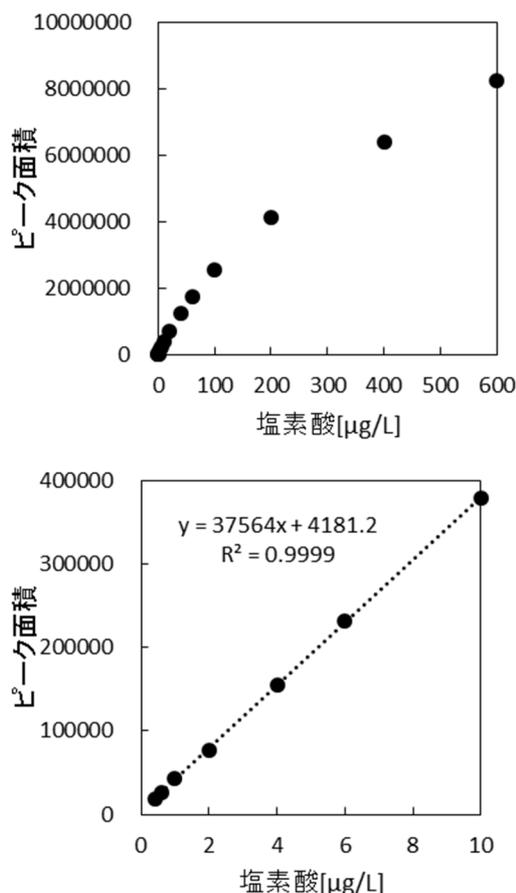


図1 塩素酸濃度とピーク面積の関係

2) 妥当性評価

各濃度の標準液を検量線により定量した結果を表2に示した。調製濃度に対する各濃度の平均値(真度)は、97~102%の範囲に入っており、相対標準偏差(精度)は0.2~4.3%であった。したがって、妥当性評価ガイドラインで示されている真度80~120%、精度10%以下をいずれの濃度点においても満足していた。

添加試料の測定結果を表3及び表4に示した。表中の濃度は無添加試料の濃度を差し引いた数値である。なお、無添加試料の濃度は38.1~46.4μg/Lであった。

全添加試料の平均値は56.1μg/L及び588μg/Lであり、真度は93%及び98%であった。併行精度は60μg/L添加試料が5.1%、600μg/L添加試料が1.9%であり、室内精度はそれぞれ7.8%、5.4%となった。妥当性評価ガイドラインでは、真度が70~130%、併行精度が10%以下、室内精度が15%以下と定められているが、60μg/L添加試料、600μg/L添加試料ともに3つの評価項目のすべてを満足していた。

表2 検量線用標準液の分析結果

標準液 μg/L	1回目 μg/L	2回目 μg/L	3回目 μg/L	平均 μg/L	真度 %	精度 %
0.4	0.41	0.39	0.37	0.39	97	4.3
0.6	0.57	0.60	0.59	0.58	97	2.0
1	1.03	1.03	1.01	1.02	102	1.0
2	1.97	1.93	1.96	1.95	98	0.8
4	4.01	4.01	4.07	4.03	101	0.7
6	6.02	6.10	6.07	6.06	101	0.5
10	9.98	9.95	9.94	9.96	100	0.2

表3 60μg/L添加試料の分析結果

	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5
添加試料1	63.8	55.3	51.5	48.8	51.7
添加試料2	61.8	56.5	52.7	58.1	51.3
添加試料3	61.1	57.5	54.9	53.3	50.1
添加試料4	59.2	60.5	56.1	59.0	54.8
添加試料5	59.6	58.4	60.8	55.6	49.9

真度:93% 併行精度:5.1% 室内精度:7.8% 単位:μg/L

表4 600μg/L添加試料の分析結果

	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5
添加試料1	576	652	602	559	597
添加試料2	573	627	589	547	592
添加試料3	577	637	560	554	590
添加試料4	587	643	560	558	587
添加試料5	579	623	570	556	608

真度:98% 併行精度:1.9% 室内精度:5.4% 単位:μg/L

3) 水道水の分析

3箇所における水道水の分析結果を表5に示した。平均値は53.3~91.8μg/Lであり、基準値の約9~15%の数値であった。このように比較的低濃度の試料であっても、併行精度は1.4~1.6%と良好な結果であった。

表 5 水道水の分析結果

	試料 A	試料 B	試料 C
1 回目 [μg/L]	53.3	74.3	89.5
2 回目 [μg/L]	53.1	73.0	92.1
3 回目 [μg/L]	52.0	74.7	91.1
4 回目 [μg/L]	54.8	72.0	92.6
5 回目 [μg/L]	53.3	72.5	93.7
平均 [μg/L]	53.3	73.3	91.8
併行精度(%)	1.6	1.4	1.6

IV まとめ

水道水中の塩素酸の分析に関して液体クロマトグラフ質量分析計による方法を検討した。塩素酸が 10 μg/L 以下では、検量線が高い直線性を示すことが分かった。水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいた試験を実施した結果、標準試料・添加試料ともに評価項目をすべて満足した。さらに、実際の水道水を分析したところ、併行精度は 1.4～1.6%と良好な結果であった。

参考文献

- 1) 日本水道協会. 上水試験方法 2011 年版 III. 金属類編
- 2) 食品安全委員会. 食品健康影響評価の結果の通知について. 府食第 277 号 平成 19 年 3 月 15 日
- 3) 厚生労働省令 平成 15 年第 101 号「水質基準に関する省令」
- 4) 厚生労働省告示 平成 15 年第 261 号「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」
- 5) 古川浩司 他. LC/MS/MS による水道水中の塩素酸分析法. 環境科学会誌 2017; 30(6): 365-372.
- 6) 厚生労働省. 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて. 健水発 0906 第 1 号 平成 24 年 9 月 6 日(一部改定 薬生水発 1018 第 1 号 平成 29 年 10 月 18 日)