

LC/MS による飲料水中の六価クロムの分析

Analysis of Hexavalent Chromium in Drinking Water by LC/MS

クロム(Cr)は、環境水中では、Cr(VI)及びCr(III)の安定した化学形態として存在しています。このうち、Cr(VI)は、突然変異の誘発や発がん性を示すため、“食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号、最新改正:令和元年厚生労働省告示第158号)”では、ミネラルウォーター類等の清涼飲料水中の基準値として、0.05 mg/L が設定されています。また、2020年4月1日より、水道水質基準が0.02 mg/Lに変更される等、基準値は強化される傾向にあります。

Cr(VI)の分析法には、ジフェニルカルバジドを用いた吸光光度分析法、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、原子吸光光度分析法(AAS)の他、HPLCを利用したLC-ICP-MSやLC-ポストカラム法(LC-PC法)が用いられています。今回、LC/MSを用いて、Cr(VI)と同様に飲料水等での基準値が定められているセレン(Se:基準値0.01 mg/L)との同時分析を検討し、ミネラルウォーターの分析に適用した結果について報告します。

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、炭酸水素アンモニウム水溶液/アセトニトリル混合溶媒を使用し、塩濃度グラジエント溶離により各分

析種の分離を行いました。想定される夾雑イオンとして、鉱泉水に含まれることが多くCrO₄²⁻の近傍に溶出するモリブデン酸イオン(MoO₄²⁻)と、天然水に多く含まれる無機陰イオン3種(塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)を選択しました。

各標準試料のクロマトグラムを図1に示します。CrO₄²⁻の近傍にはMoO₄²⁻が溶出し、また、SeO₄²⁻とSeO₃²⁻の近傍には硫酸イオンが溶出します。各分析種の近傍に溶出する夾雑イオンによるイオン化阻害の影響を評価しました。評価は、一定濃度の標準試料に、段階的に濃度を変えた夾雑イオンを添加し、溶出時間とシグナル強度への影響を調べる方法で行いました。その結果を図2に示します。CrO₄²⁻ 10 µg/L 水溶液に対して、MoO₄²⁻を5~500 µg/Lの濃度で添加しましたが、CrO₄²⁻の溶出時間及びピーク面積に影響は認められませんでした(図2(1))。一方、SeO₄²⁻及びSeO₃²⁻ 10 µg/L 水溶液に対して、硫酸イオンを0.1~50 mg/Lの範囲で添加した場合、40 mg/L以下では影響が認められませんでした(図2(2))。河川水中の硫酸イオン濃度は、一般的に10 mg/L以下であり、通常の測定においては、影響しないと考えられます。

表1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-Anion HS (2.0 mm I.D. × 75 mm, 3.5 µm)		
Eluent : A ; 5 mmol/L NH ₄ HCO ₃ (pH 9.5) / CH ₃ CN = 80/20		
B ; 50 mmol/L NH ₄ HCO ₃ (pH 9.5) / CH ₃ CN = 80/20		
Gradient : B conc.(0 min) 0 % → (15 - 17 min) 100 % → (17.1 - 25 min) 0 %		
Flow rate : 0.2 mL/min		
Column temp. : 20 °C		
Injection volume : 50 µL		
Instrument : TripleTOF® 5600* (SCIEX)		
Ionization : ESI		
Polarity : Negative		
m/z : CrO ₄ ; 116.9 / 99.9	SeO ₄ ; 144.9 / 127.9	
SeO ₃ ; 128.9 / 111.9	MoO ₄ ; 162.9 / 145.9	
Cl ; 35	HSO ₄ ; 97	NO ₃ ; 62

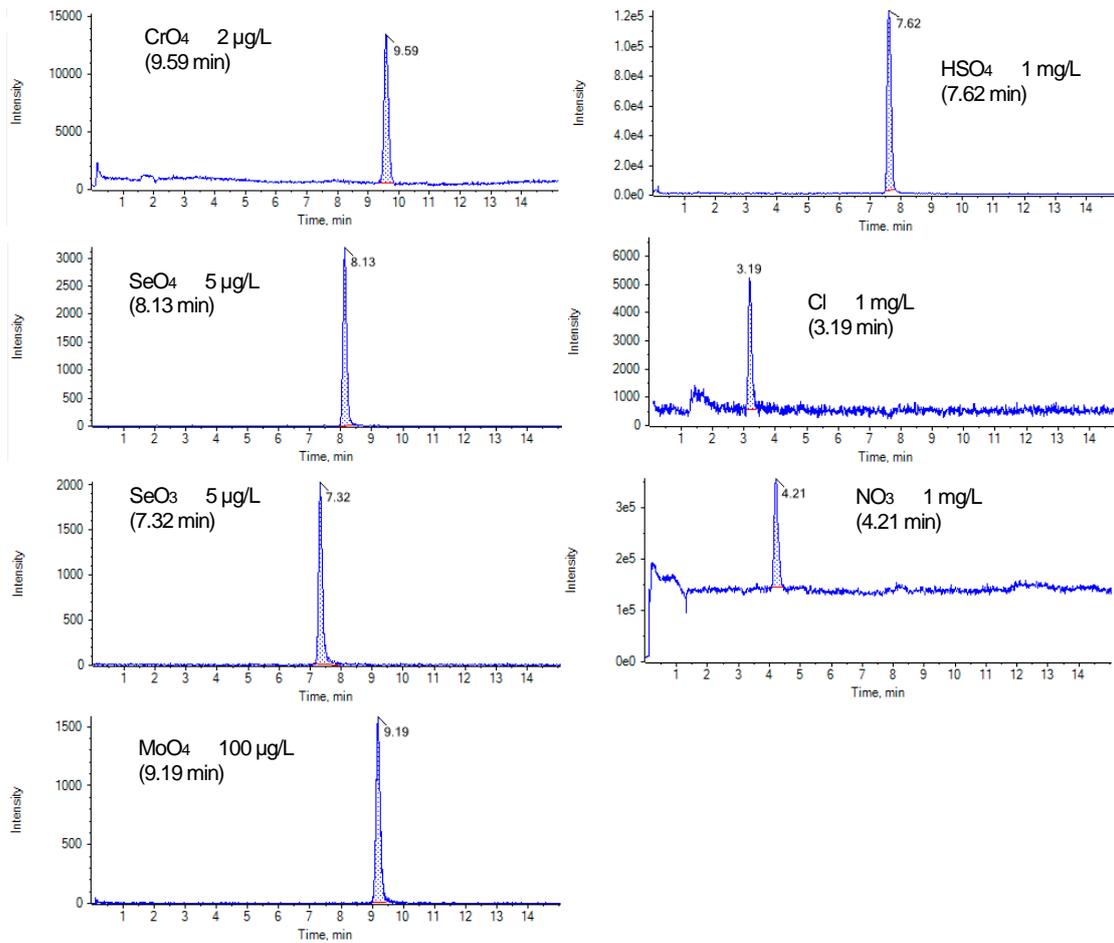


図1 標準試料のクロマトグラム

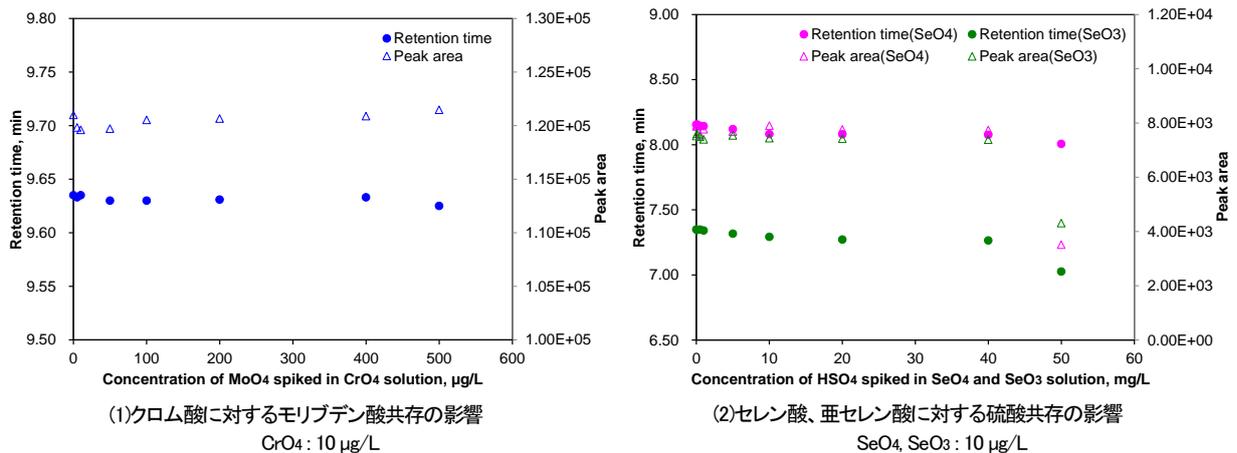


図2 近傍に溶出する夾雑イオンの影響

本分析方法の定量性を確認した結果を表2に示します。0.1~50 µg/L (CrO₄²⁻)及び 0.3~100 µg/L (SeO₄²⁻, SeO₃²⁻)の濃度範囲において、いずれも 0.995 以上の相関係数を有する直線関係が得られました。また、CrO₄²⁻の定量下限値は、FAAS (1.0 µg/L)より高いものの、ICP-MS (0.2 µg/L)と同等レベルでした。

市販されている5種類の鉱泉水中の各分析種の定量を行いました。定量結果の一覧を表3に示し

ます。また、各分析種が検出された試料のクロマトグラムを一例を図3に示します。5種類の鉱泉水のうち、1種類からCrO₄²⁻が検出され、この試料BをLC-PC法(条件はT/I No.189参照)で測定した結果、LC/MS とほぼ一致する定量値が得られました。SeO₄²⁻に関しては、2種類の鉱泉水から検出され、更に他の2種類からトレースレベルで検出されました。SeO₃²⁻は、いずれの試料からも検出されませんでした。

表2 検量線の濃度範囲及び再現性

Analytes	Calibration curve		IQL (µg/L)	RSD(%, n=6) (IQL)
	(µg/L)	r ²		
CrO ₄	0.1-50	0.995	0.13	2.1
SeO ₄	0.3-100	0.997	0.17	1.2
SeO ₃	0.3-100	0.998	0.24	1.7

表3 ミネラルウォーターの分析結果

Samples	LC/MS			LC-PC
	CrO ₄	SeO ₄	SeO ₃	CrO ₄
Water A	n.d.	0.17	n.d.	—
Water B	2.7	0.35	n.d.	2.9
Water C	n.d.	n.d.	n.d.	—
Water D	n.d.	0.08	n.d.	—
Water E	n.d.	0.02	n.d.	—

(µg/L)

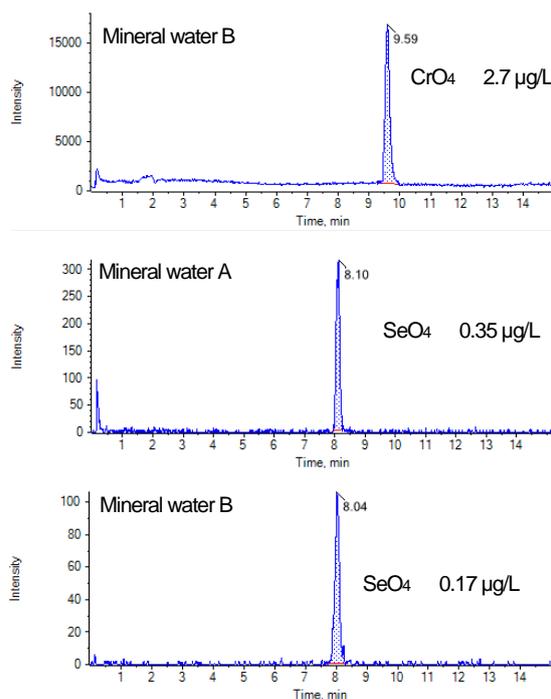


図3 ミネラルウォーターの分析例

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. × 75 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。
 ※ “TripleTOF”は AB Sciex Pte. Ltd. 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。