

高速イオンクロマトグラフィーカラムの水道水質分析への応用例のご紹介



はじめに

水道法における水質基準のうち右記6項目の測定方法はイオンクロマトグラフ法(IC法)が採用されています。

これらの複数の陰イオンを東ソーの高速イオンクロマトグラフィーカラム TSKgel SuperIC-Anion HSを用いて陰イオン類を高速に一斉分析できるアプリケーションを以下に紹介します。

分析条件は以下の通り

装置:東ソー株式会社製 IC-8100シリーズ
(サブレッサーモード)

カラム:TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mmI.D. × 15 cm)

ガード:TSKguardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mmI.D. × 1 cm)

溶離液:7.5 mmol/L NaHCO₃ + 0.8 mmol/L Na₂CO₃

流速:1.5 mL/min

検出:電気伝導度検出器 (CM)

紫外可視吸光度検出器 (UV = 210 nm)

温度:40 °C

注入量:30 μL または100 μL

*一部当社製イオンクロマトグラフIC-2010で取得したデータが含まれます。

水道分析関連項目

水質基準

項目	基準値	要求定量下限値
フッ素及び その化合物	0.8 mg/L以下	0.08 mg/L
塩化物イオン	200 mg/L以下	20 mg/L
亜硝酸態窒素及び 亜硝酸態窒素	10 mg/L以下	0.02 mg/L
亜硝酸態窒素	0.04 mg/L以下	0.004 mg/L
塩素酸	0.6 mg/L以下	0.06 mg/L

水質管理項目設定項目

項目	基準値	要求定量下限値
亜塩素酸	0.6 mg/L以下	0.06 mg/L

※要求定量下限値は基準値下限の1/10

① 標準陰イオンのクロマトグラム

ピーク1:F⁻ (0.25 mg/L)

ピーク2:BrO₃⁻ (1.0 mg/L)

ピーク3:Cl⁻ (0.25 mg/L)

ピーク4:NO₂-N (1.25 mg/L 窒素換算)

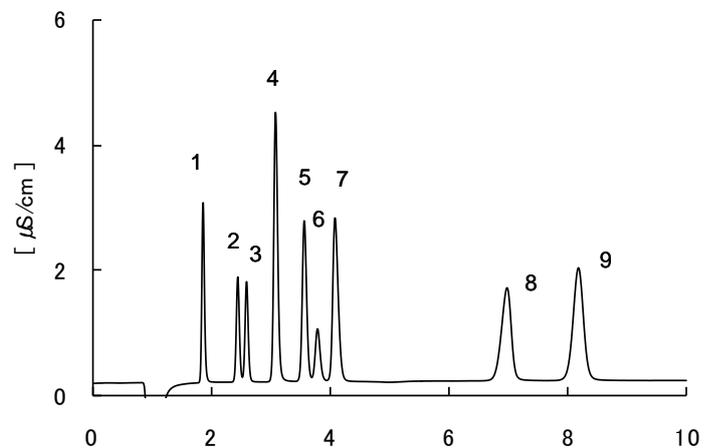
ピーク5:Br⁻ (1.25 mg/L)

ピーク6:ClO₃⁻ (0.5 mg/L)

ピーク7:NO₃-N (1.25 mg/L 窒素換算)

ピーク8:HPO₄²⁻ (2.5 mg/L)

ピーク9:SO₄²⁻ (1.25 mg/L)



(注入量:100 μL)

(ポイント)

- ・SO₄イオンまでを10分以内で分析可能です
- ・ウォーターディップとFイオンの分離が良好です

② 検量線について

平成30年の告示法改正により、陰イオン類の分析では塩化物イオン及び硝酸態窒素の濃度範囲の上限が緩和されました。またこれに先立ち「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の改正も行われ、この妥当性評価ガイドラインでは、検量線の妥当性を評価することが追加されました。

* 各成分の検量線域と真度（注入量：30 μL）

項目	濃度範囲 (mg/L)	検出法	検量域 (mg/L)	近似	重み 係数	検量 点数	検量点の真度(%)		
F	0.05～5	CM	0.05 ～ 5	$Y=AX+B$	$1/X^2$	9	87.5	～	101.2
Cl ⁻	0.2～200	CM	0.2 ～ 20	$Y=AX+B$	$1/X^2$	7	86.2	～	110.2
			5.0 ～ 200	$Y=AX+B$	$1/X^2$	7	93.5	～	104.1
NO ₂ ⁻ -N	0.004～0.4	CM	0.004 ～ 0.4	$Y=AX+B$	$1/X^2$	9	96.1	～	103.5
		UV	0.004 ～ 0.4	$Y=AX+B$	均等	9	98.3	～	107.3
NO ₃ ⁻ -N	0.02～20	CM	0.04 ～ 4.0	$Y=AX+B$	$1/X^2$	10	90.9	～	116.1
			0.4 ～ 20	$Y=AX+B$	$1/X^2$	8	87.4	～	108.1
		UV	0.04 ～ 20	$Y=AX+B$	$1/X^2$	13	83.5	～	102.9
ClO ₃ ⁻	0.06～1.2	CM	0.06 ～ 1.2	$Y=AX+B$	均等	6	100	～	106.7

サプレッサー法において、広範囲の濃度域においては、検量線の直線性が失われる事は周知の通りですが、**1) 検量線に、低濃度に対する重みをつけること、2) 検量線を2本作製すること**、により告示法の許す濃度範囲全域を検量範囲とすることが可能です。なお検量範囲は必ずしも告示法の濃度範囲全域とする必要はありません。

(ポイント)

● 検量線作成、評価について(妥当性評価ガイドラインより抜粋)

- ・1つの検量線につき、**4点以上(ブランクを含まない)**を設定する
- ・各濃度点は**公比は原則4以内**になるように設定する
- ・回帰式は**できるだけ直線回帰モデル**を用い、**原点を強制的に通過させず、ブランク試料は含めない**
- ・回帰式は**重み付け**を行っても良い
- ・検量線の評価として、キャリアオーバー、**各濃度点の真度(80%～120%)**、精度(RSD<10%または20%)の評価が必要

* 検量線の重み付けについて

最小二乗法での回帰については、各点の誤差を同様とみなしているため、低濃度ほど大きな誤差を生みます。そのため、低濃度側の検量点に重みをつけることにより、低濃度の誤差(真度)が改善します。

○低濃度に重み付けをする係数 ⇒ $1/X$ または $1/X^2$ (Xは検量点の濃度)

③ 各成分の定量下限値

水道水の分析においては、水質基準値の1/10の濃度の定量下限値が要求されます。本分析では、30 μLの注入量でも、要求定量下限値以下の定量下限値が設定できます。

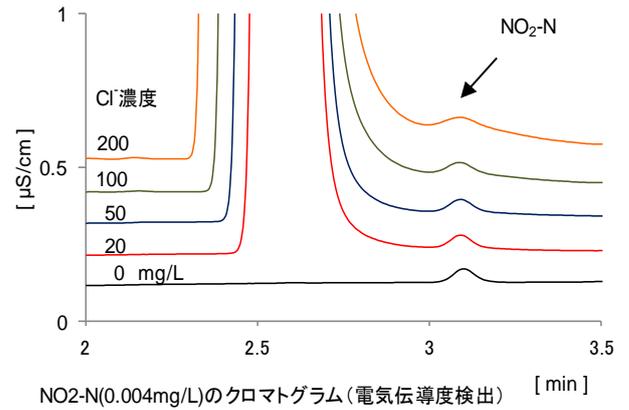
* 各成分の定量下限値(CV=10%)（注入量：30 μL）

項目	検出法	定量下限値 (mg/L)	要求定量下限値 (mg/L)
F	CM	0.0026	0.08
Cl ⁻	CM	0.0053	20
NO ₂ ⁻ -N	CM	0.0013	0.004
	UV	0.0025	0.004
NO ₃ ⁻ -N	CM	0.0017	0.02
	UV	0.0012	(硝酸態窒素及び 亜硝酸態窒素)
ClO ₃ ⁻	CM	0.0014	0.06

④ 塩化物イオンの影響

水道分析や飲料水分析において、サンプル中には通常 mg/Lレベルの塩化物イオンが存在し、その濃度によっては亜硝酸イオン(亜硝酸態窒素)の分析に影響を及ぼすことがあります。

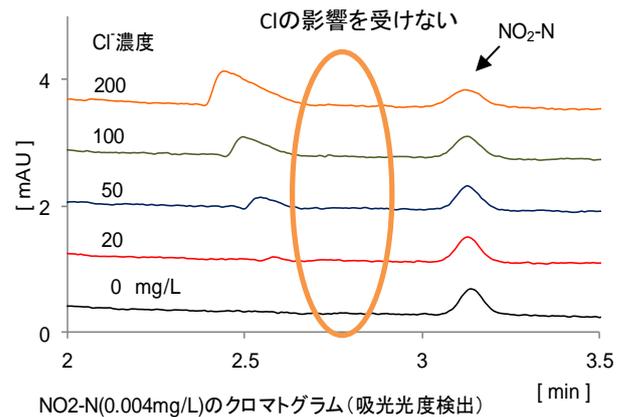
右図に塩化物イオン濃度が0 mg/L～200 mg/Lまで存在するサンプル中の微量亜硝酸態窒素(0.004 mg/L)の測定をした結果を表します。



(注入量: 100 μL)

亜硝酸態窒素 (0.004 mg/L) の回収率

Cl ⁻ 濃度 (mg/L)	亜硝酸態窒素の回収率(%)	
	電気伝導度検出	吸光光度検出
5	94	96
10	93	100
20	98	98
30	93	99
50	101	96
100	112	97
200	140	88



(注入量: 100 μL)

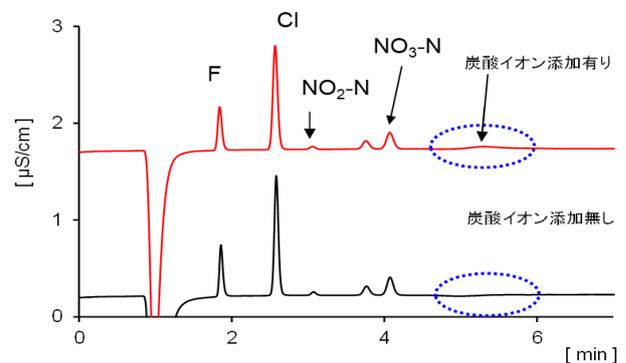
(ポイント)

- ・50 mg/LのCl⁻を含有するサンプルにおいても、電気伝導度検出器での亜硝酸態窒素の測定が可能です
- ・多くの塩化物イオンが存在するサンプル中の微量の亜硝酸態窒素分析にはUV検出器が有効です

⑤ 炭酸イオンの影響

サンプル中の炭酸イオンは鉱物や大気からの炭酸ガスに由来し、溶離液にも炭酸塩を使用する陰イオン分析においては、必ずそのクロマトグラムに炭酸イオンに由来するピークが発生します。炭酸由来のピークは測定条件によっては、測定対象の陰イオン種と重なり、その定量を妨害することがあります。

右図に炭酸イオン(300 mg/L)を添加した標準液のクロマトグラムを示します。



(注入量: 100 μL)

(ポイント)

- ・炭酸イオンは硝酸イオン(硝酸態窒素)の後ろに溶出し、他のイオンを妨害することはありません

⑥ EDAのふっ化物イオンへの影響について

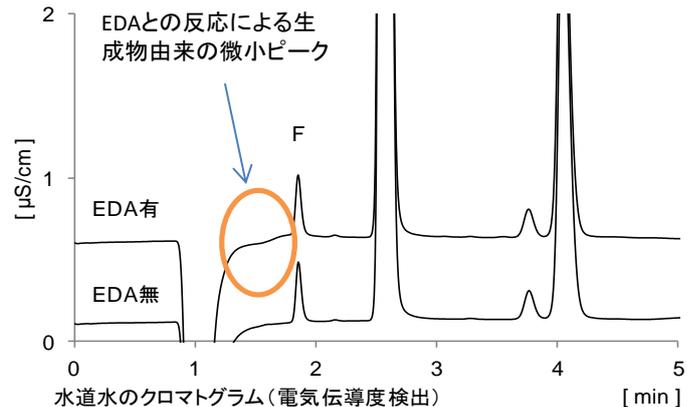
(注入量: 100 μ L)

亜硝酸態窒素、塩素酸、亜塩素酸、二塩化塩素を測定する際、サンプル中の残留塩素の酸化防止のためエチレンジアミン(EDA)溶液を添加することが規定されています。

サンプル中のマトリックスとEDAの反応による生成物由来のピークがFイオン付近に溶出しFイオンの定量性に影響を及ぼすことがあります。

(ポイント)

- ・ウォーターディップとFイオンとの分離が良好であるため、EDA由来の妨害がなくFの定量性が確保できます



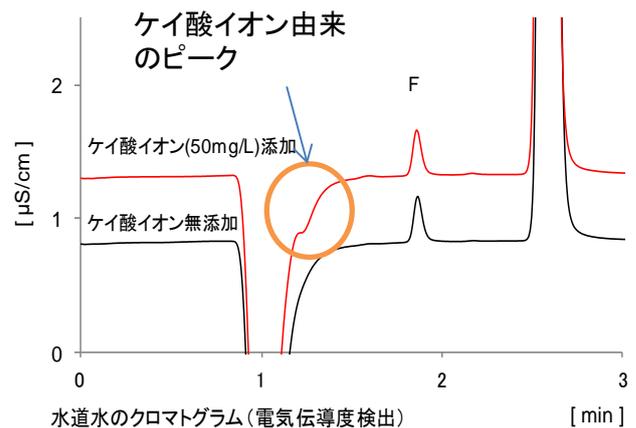
⑦ ケイ酸イオンのふっ化物イオンへの影響

(注入量: 100 μ L)

ケイ酸イオンは鉱物由来の成分として、環境試料に含まれています。また、地下水を原水とする水道水にも多く含まれる場合があります。ケイ酸イオンの保持は非常に弱く、負のピークとして溶出し、Fイオンのピークと重なり、その定量性を妨害することがあります。

(ポイント)

- ・ケイ酸イオンは、Fイオンより十分離れて溶出するためFの定量性を確保できます。



⑧ チオ硫酸ナトリウム添加の影響

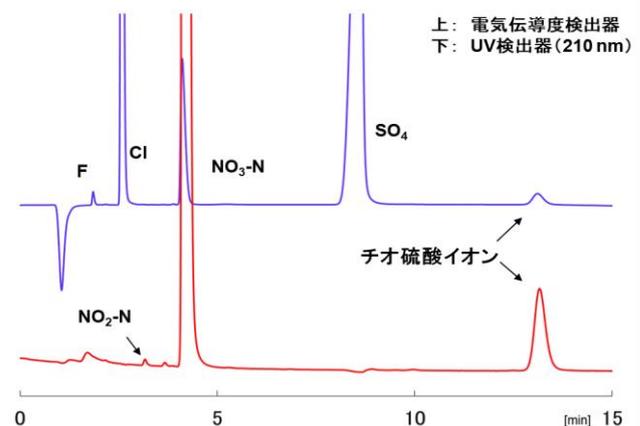
(注入量: 30 μ L)

令和2年度の告示法の改正で陰イオン類の検査における保存時の添加試薬の規定が改正されてエチレンジアミン溶液の代わりにチオ硫酸ナトリウム溶液の使用が可能になりました。

陰イオン類の測定では、硫酸イオンより後に、チオ硫酸イオンのピークが確認されるため注意が必要です。

(ポイント)

- ・チオ硫酸イオンは15分以内に溶出します。



まとめ

高速IC用カラム TSKgel SuperIC-Anion HS を用いると…

- ・塩素酸を含む陰イオン類の **一斉分析が10分以内**に可能
- ・亜硝酸態窒素 **0.004 mg/L**の分析が可能。塩化物イオン **50 mg/L**中で電気伝導度での分離検出が可能
- ・炭酸イオンの影響を受けない分離、測定が可能
- ・ふっ化物イオンのピークが、エチレンジアミンに起因する物質、ケイ酸イオンの影響を受けない