



# 高速イオンクロマトグラフィーによる

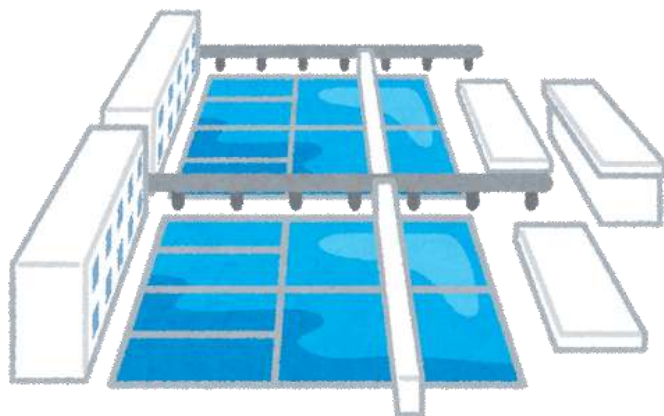
## 水道水質分析

### ～改正告示法への対応～

東ソー株式会社

バイオサイエンス事業部

# 1. 改正告示法について



# 水道水質検査方法について

## 水道法における水質基準項目の検査

→「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」  
（告示法）に従って実施する必要がある。

→H30年4月改正

### 【イオンクロマトグラフ法が採用されている検査項目の告示法改正内容】

検査項目	別表	検水濃度範囲 (mg/L)	
		改正前	改正後
フッ素	13	0.05~5	0.05~5
塩化物イオン	13	0.2~20	0.2~200
亜硝酸態窒素	13	0.004~0.4	0.004~0.4
硝酸態窒素	13	0.02~2	0.02~20
塩素酸	16の2	0.06~1.2	0.06~1.2
ナトリウム	20	0.1~50	0.1~200
マグネシウム	20	0.1~50	0.1~200
カルシウム	20	0.1~50	0.1~200

検水濃度範囲  
の拡大



# 妥当性評価ガイドラインの改定について

検水濃度範囲の拡大に伴い、**検量線の妥当性評価に係る事項**が追加された。

## 【検量線の作成】

1. 濃度範囲: 正の相関が得られること。
2. 各濃度点の設定  
1本の検量線につきブランク試料を含まない**4点以上の濃度点**。  
各濃度点はできるだけ均等に配置し、**公比が原則4以内**になるようにする。
3. 測定順序と測定回数  
ブランク→低濃度→高濃度→ブランクの順に測定し、**n=3以上**。
4. 回帰式の算出方法  
できるだけ**直線回帰モデル**を用い、各濃度点の**重み付けを行ってもよい**。  
回帰式は原点を強制的に通過させない。

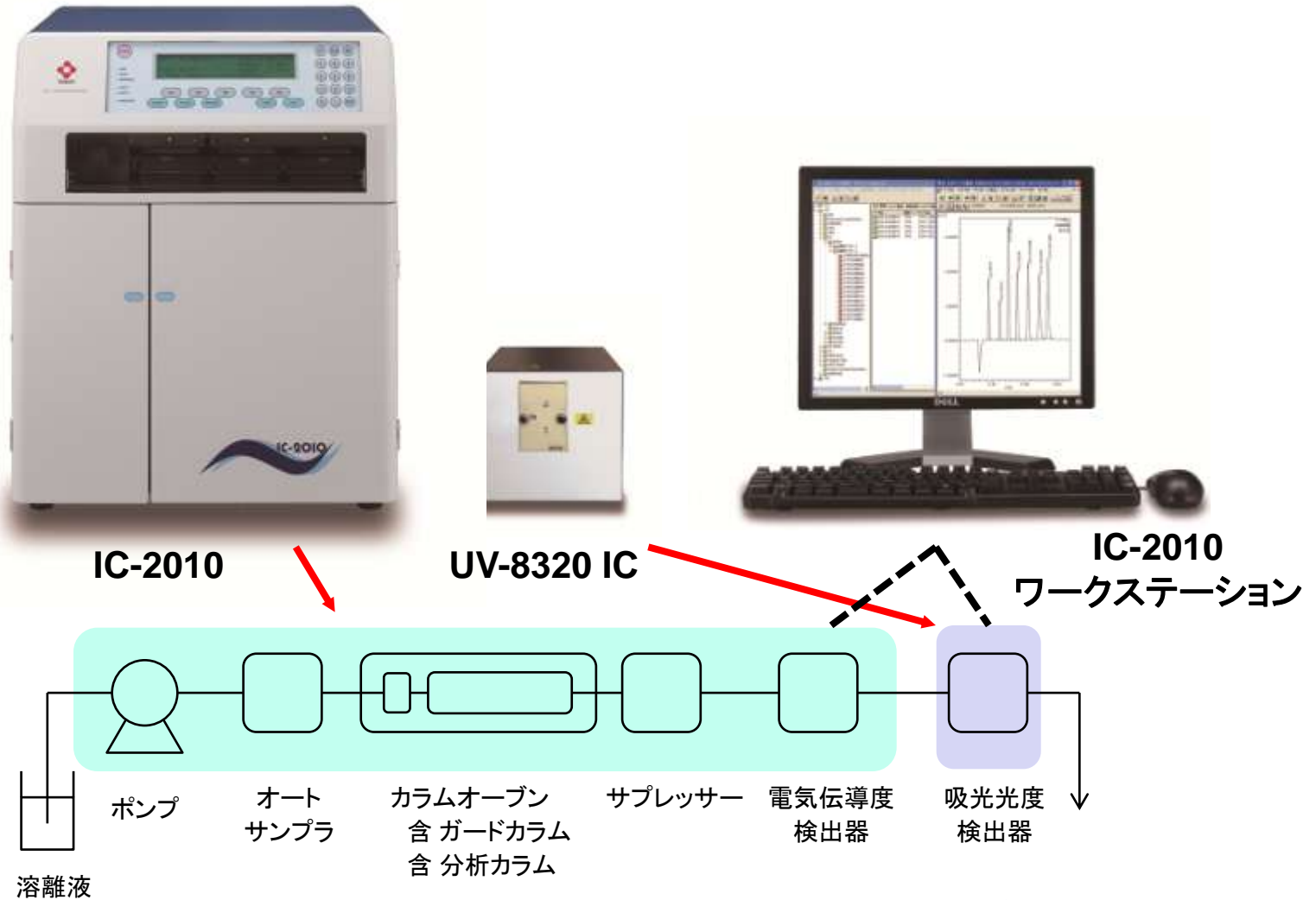
## 【検量線の評価】

1. キャリーオーバー: 最高濃度の標準試料測定後に測定したブランク試料中の検査対象物の濃度が、**検量線の濃度範囲の下限值を下回る**こと
2. 真度: 検量線により定量した標準試料の濃度の平均値が、いずれの濃度点においても調製した標準試料濃度の**80 %から120 %**であること
3. 精度: 検量線により定量した標準試料の濃度の相対標準偏差(RSD)が、いずれの濃度点においても**10 %以下**であること



## 2. 測定条件

# 高速イオンクロマトグラフィーシステムの構成



\* 全て東ソー株式会社製

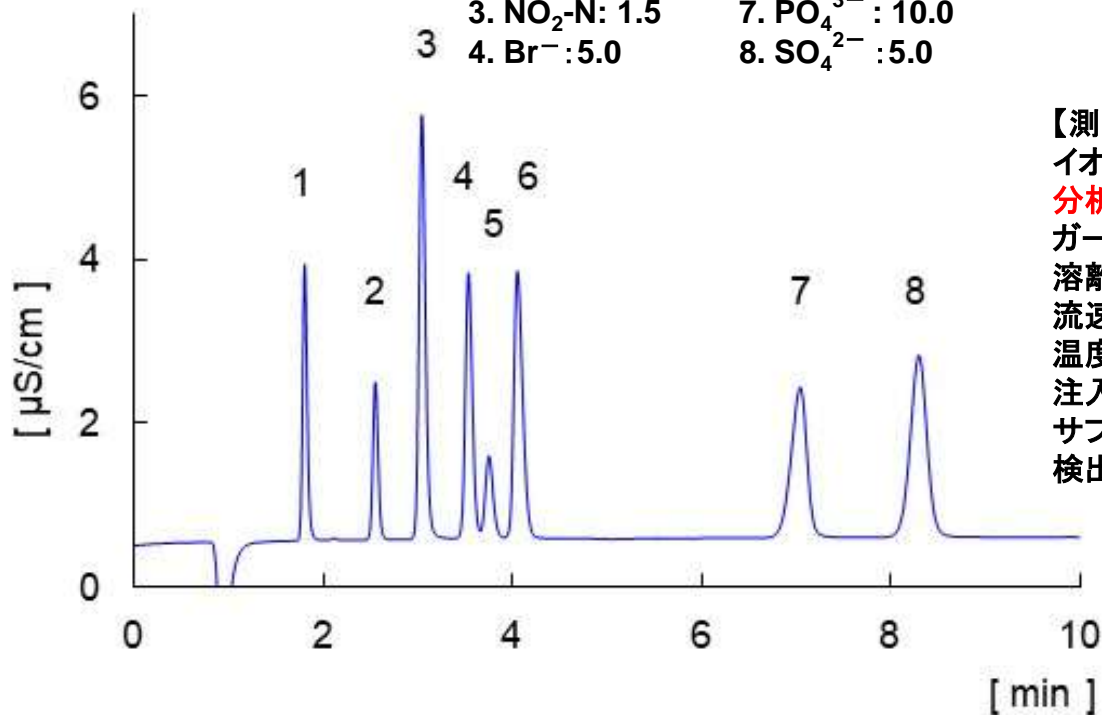
# 陰イオン分析条件

## 【ポイント】

- ✓ F<sup>-</sup>の良好な定量性(w-dip, EDA, ケイ酸の妨害を受けない)
- ✓ 炭酸イオンの妨害を受けない

### 【ピーク】

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| 1. F <sup>-</sup> : 1.0 mg/L | 5. ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 2.0 mg/L |
| 2. Cl <sup>-</sup> : 1.0     | 6. NO <sub>3</sub> -N: 1.1                  |
| 3. NO <sub>2</sub> -N: 1.5   | 7. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 10.0     |
| 4. Br <sup>-</sup> : 5.0     | 8. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 5.0      |



### 【測定条件】

イオンクロマトグラフ装置: IC-2010  
 分析カラム: TSKgel® SuperIC-Anion HS  
 ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS  
 溶離液: 7.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.8 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 流速: 1.5 mL/min  
 温度: 40 °C  
 注入量: 30 μL  
 サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-A  
 検出: 電気伝導度(サプレッサー使用)

**1試料あたりの分析時間: 10 min**

# 陽イオン分析条件

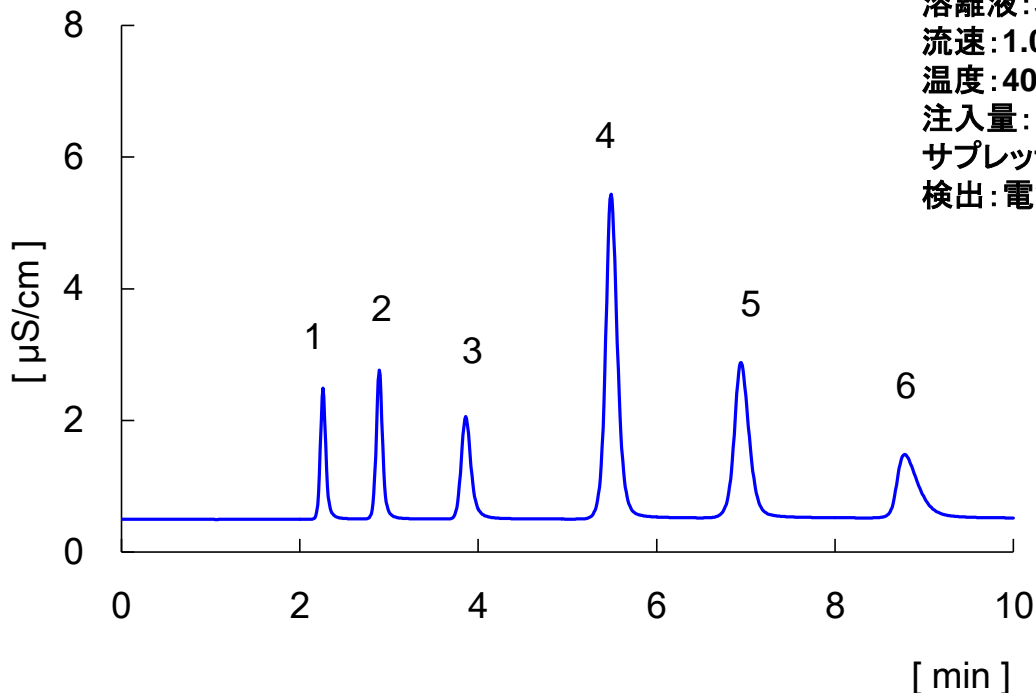
**【ポイント】**  
✓ NaイオンとNH<sub>4</sub>イオンの良好な分離

**【ピーク】**

- |                               |                           |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1. Li <sup>+</sup> : 0.5 mg/L | 4. Mg <sup>2+</sup> : 5.0 |
| 2. Na <sup>+</sup> : 2.0      | 5. Ca <sup>2+</sup> : 5.0 |
| 3. NH <sub>4</sub> -N: 1.6    | 6. K <sup>+</sup> : 5.0   |

**【測定条件】**

イオンクロマトグラフ装置: IC-2010  
分析カラム: TSKgel SuperIC-Cation HS II  
ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-C HS II  
溶離液: 3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 2.7 mmol/L 18-crown-6  
流速: 1.0 mL/min  
温度: 40 °C  
注入量: 10 μL  
サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-C  
検出: 電気伝導度(サプレッサー使用)



**1試料あたりの分析時間: 10 min**



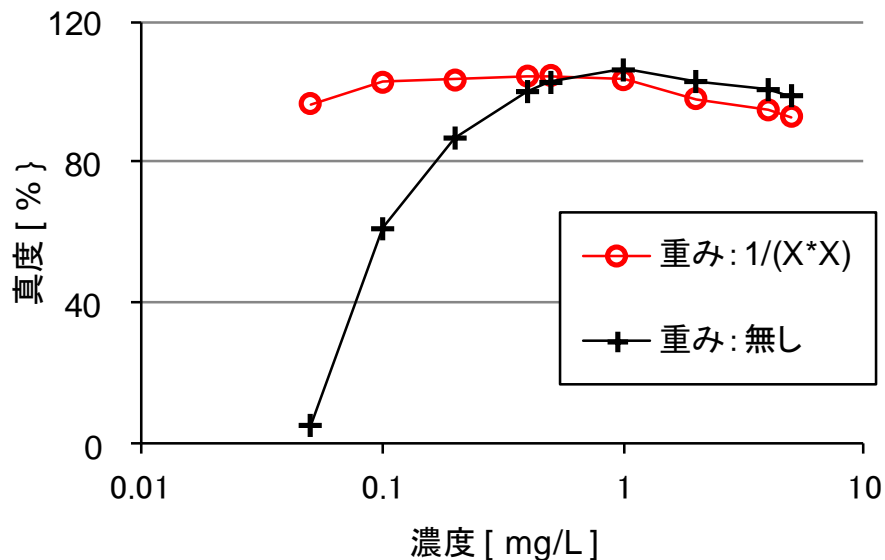
# 3. 妥当性評価ガイドライン に基づく検証

# 真度の評価結果:陰イオン-1

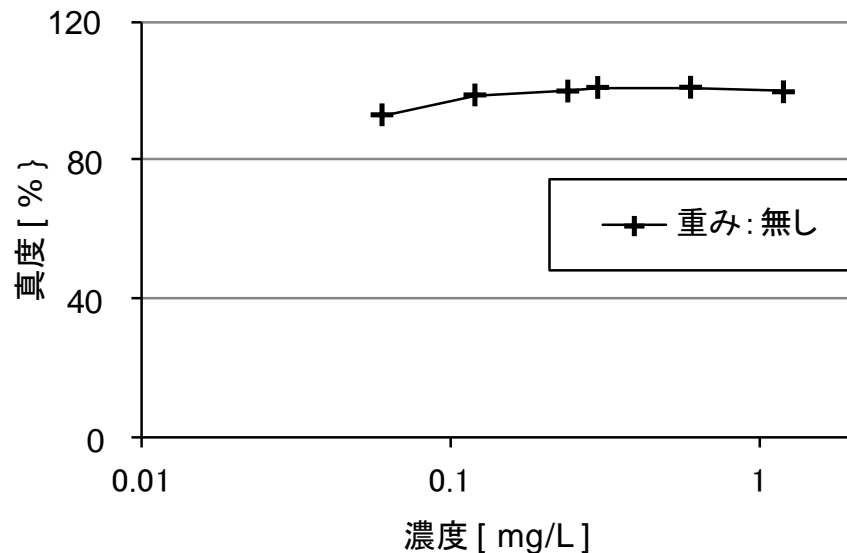


規定真度:80~120 %  
近似式: $y=ax+b$

F (0.05~5.0), 電気伝導度



ClO3 (0.06~1.2), 電気伝導度



重み(1/(X\*X))を使用することで  
良好な真度

重みを使用しなくても良好な真度

★ 重み付け:最小二乗法で回帰計算を行う際、各濃度(X)に応じて、重み係数を設定し、各濃度点の比重を変える。  
重み係数  $1/(X*X)$  では、低濃度域の比重を高くして算出するため、低濃度域の誤差を低減させることができる。

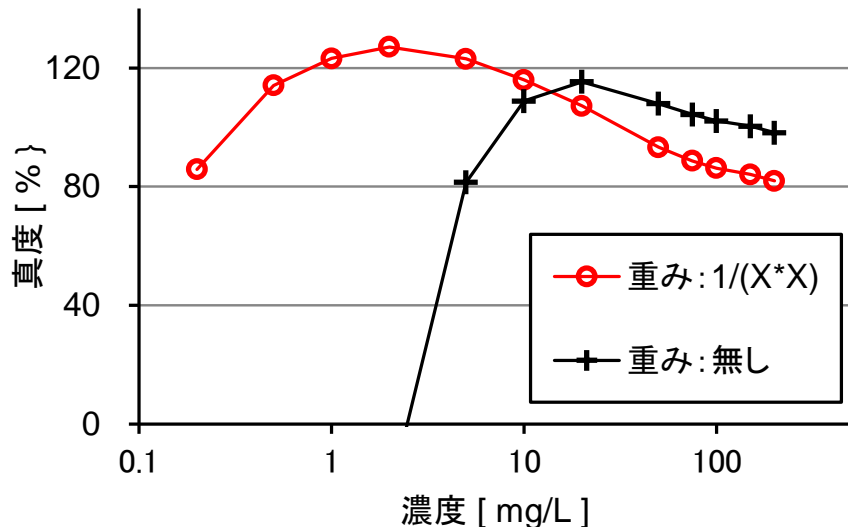


# 真度の評価結果：陰イオン-2

規定真度：80～120 %

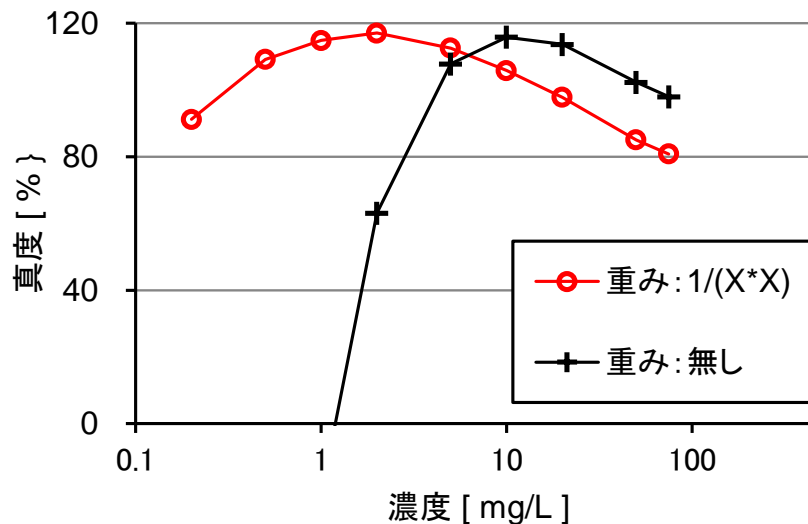
近似式： $y=ax+b$

CI (0.2～200), 電気伝導度



重み( $1/(X*X)$ )を使用しても真度は一部120 %を超える。

CI (0.2～75), 電気伝導度



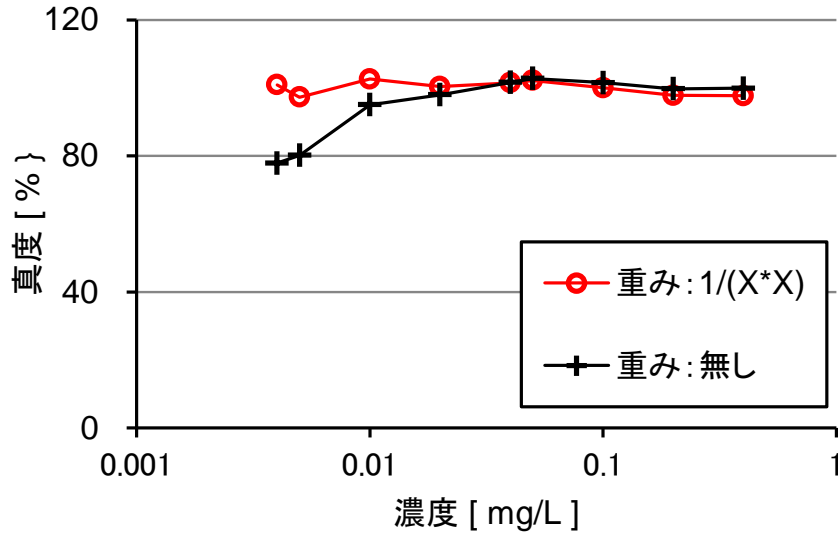
上限を75 mg/Lとし、重み( $1/(X*X)$ )を使用することで規定の真度

# 真度の評価結果：陰イオン-3



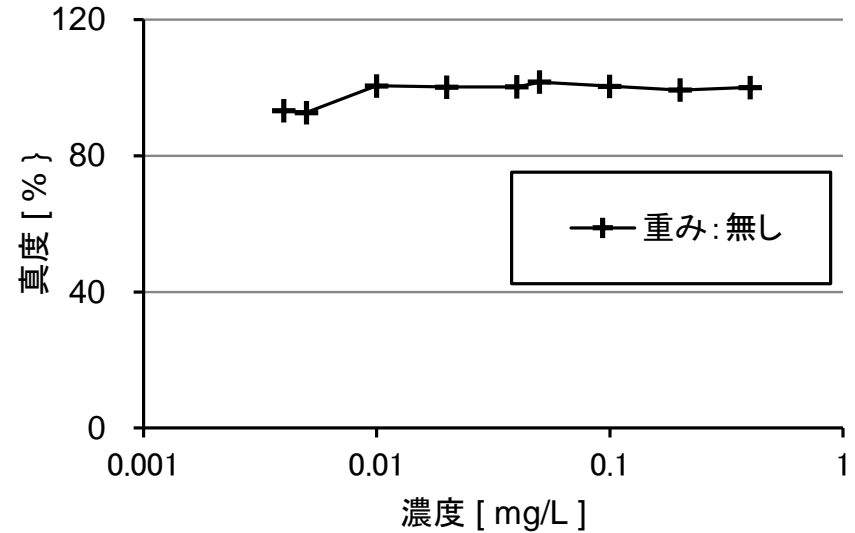
規定真度：80～120 %  
近似式： $y=ax+b$

### NO2-N (0.004～0.4), 電気伝導度



重み(1/(X\*X))を使用することで  
良好な真度

### NO2-N (0.004～0.4), UV 210nm



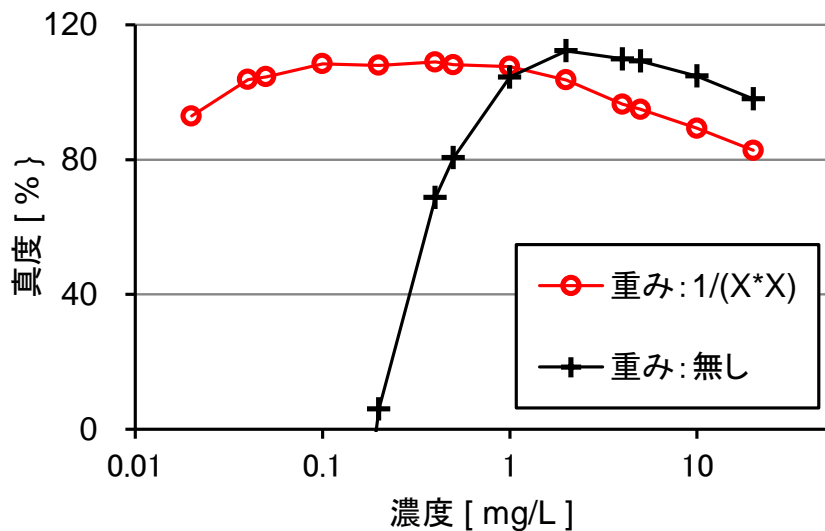
重みを使用しなくても良好な真度

# 真度の評価結果:陰イオン-4

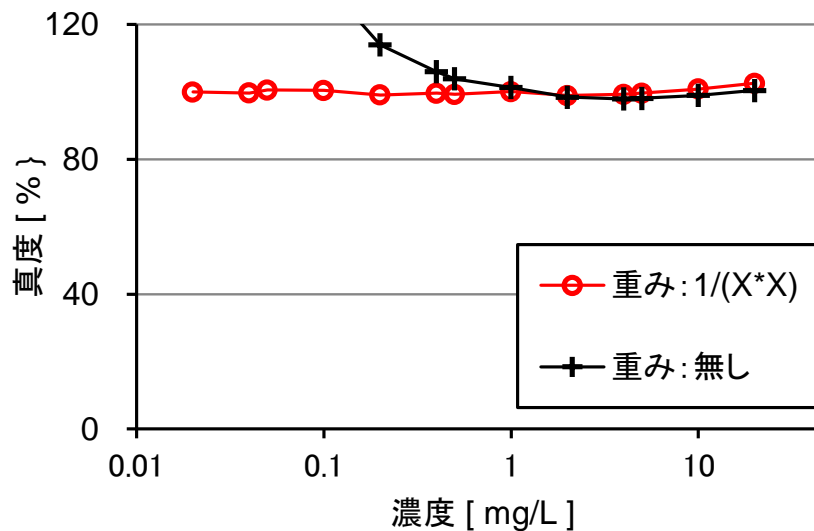
規定真度:80~120 %

近似式: $y=ax+b$

NO3-N (0.02~20), 電気伝導度



NO3-N (0.02~20), UV 210nm



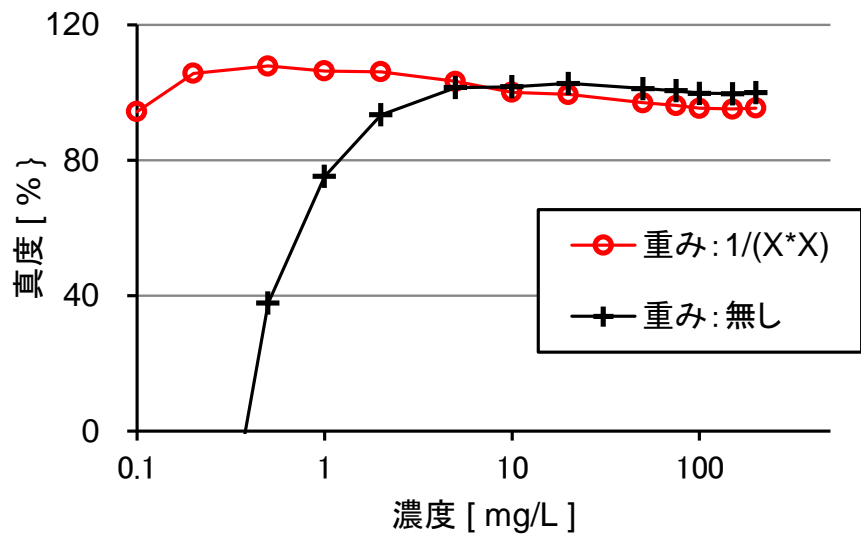
重み(1/(X\*X))を使用することでいずれも良好な真度  
UV検出の方が全濃度範囲で高い真度が得られる

# 真度の評価結果:陽イオン-1

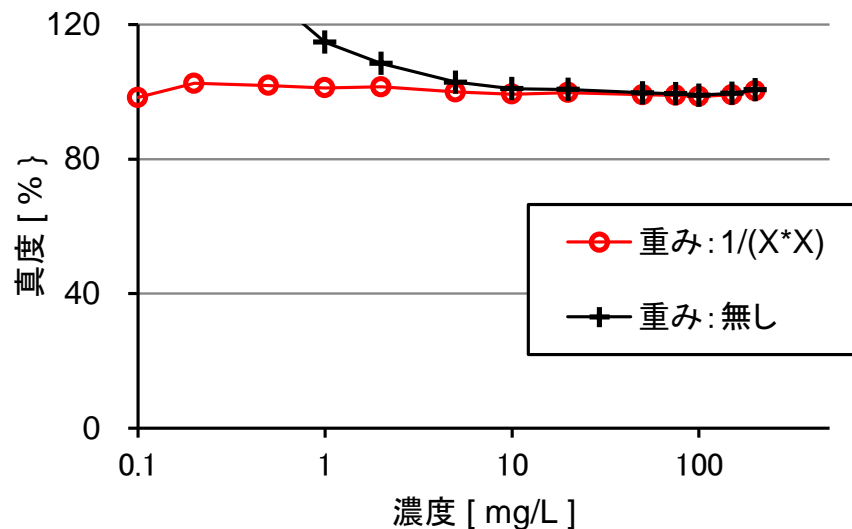
規定真度:80~120 %

近似式: $y=ax+b$

Na (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



Na (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



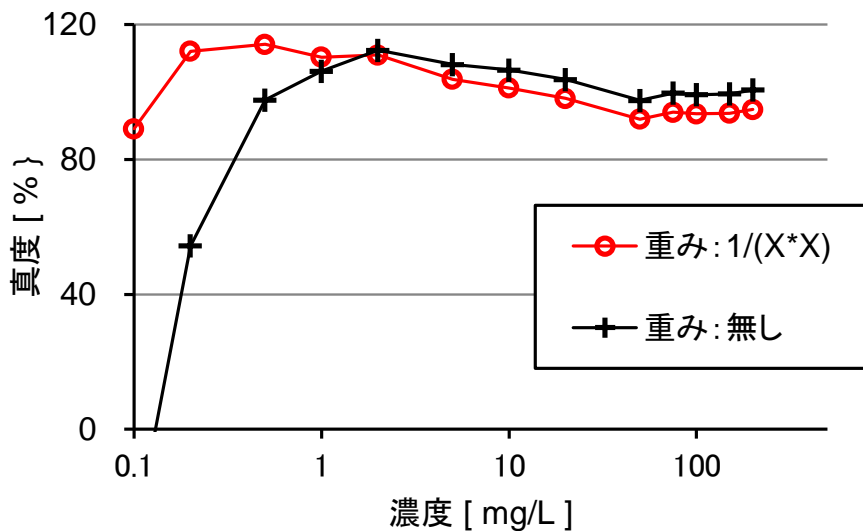
重み(1/(X\*X))を使用することでいずれも良好な真度  
サプレッサーを使用しない方が、低濃度域の真度は高い

# 真度の評価結果:陽イオン-2

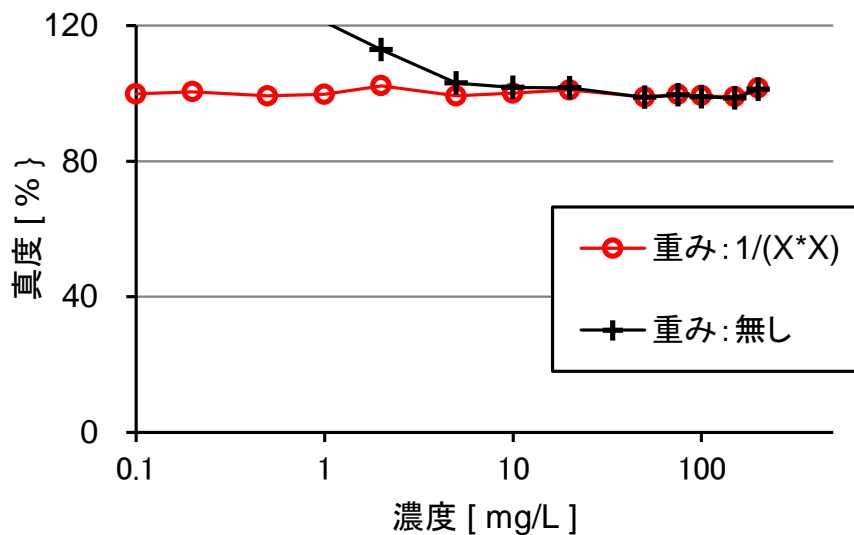
規定真度: 80~120 %

近似式:  $y=ax+b$

Mg (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



Mg (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



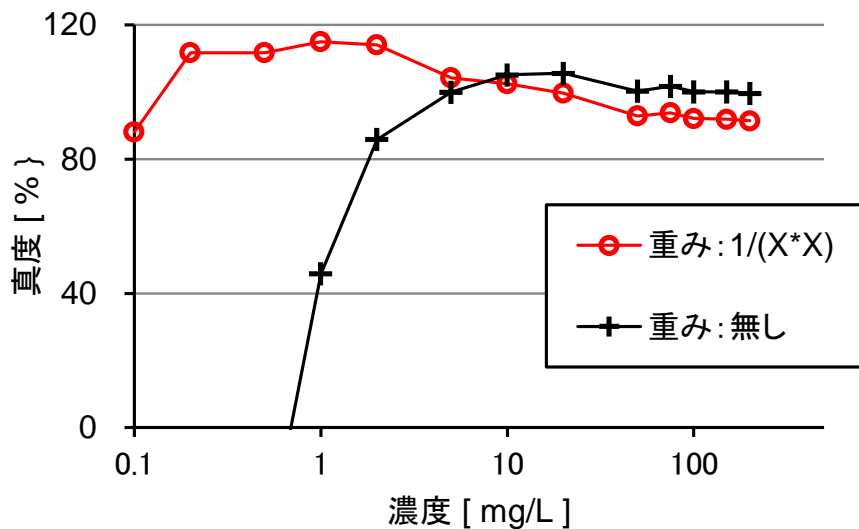
重み(1/(X\*X))を使用することでいずれも良好な真度  
サプレッサーを使用しない方が、低濃度域の真度は高い

# 真度の評価結果:陽イオン-3

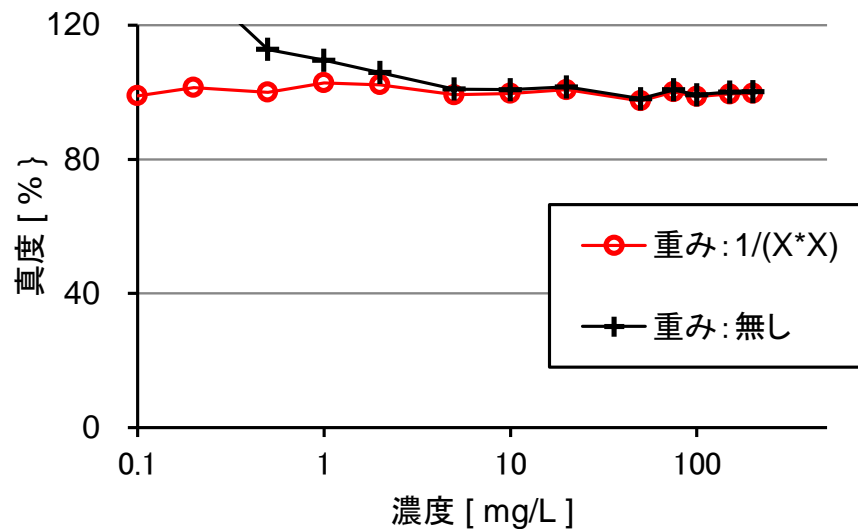
規定真度:80~120 %

近似式: $y=ax+b$

Ca (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



Ca (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



重み(1/(X\*X))を使用することでいずれも良好な真度  
サプレッサーを使用しない方が、低濃度域の真度は高い

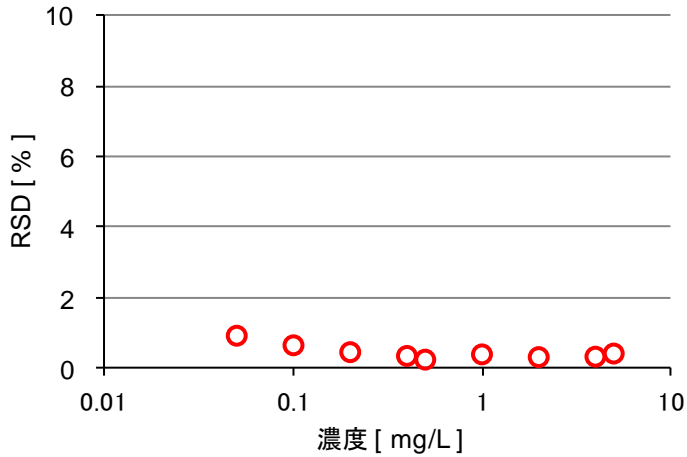




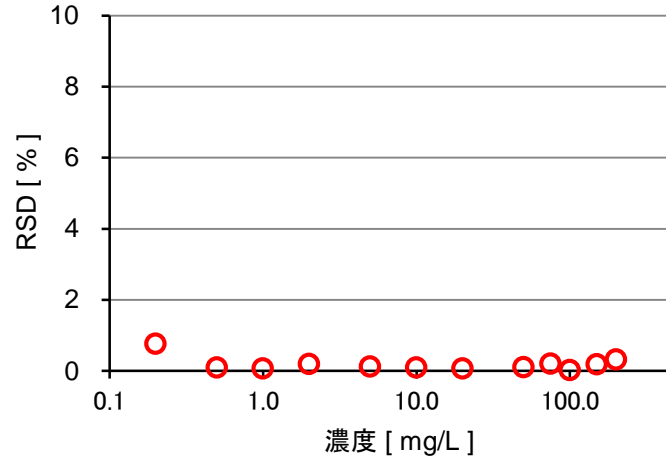
# 併行精度の評価結果:陰イオン-1

規定併行精度:RSD 10 %以下(ピーク面積)  
n=10にて算出

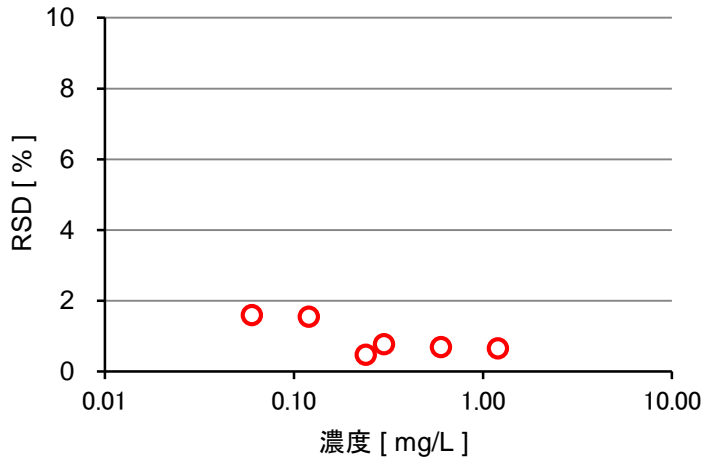
F (0.05~5.0), 電気伝導度



Cl (0.2~200), 電気伝導度



ClO3 (0.06~1.2), 電気伝導度

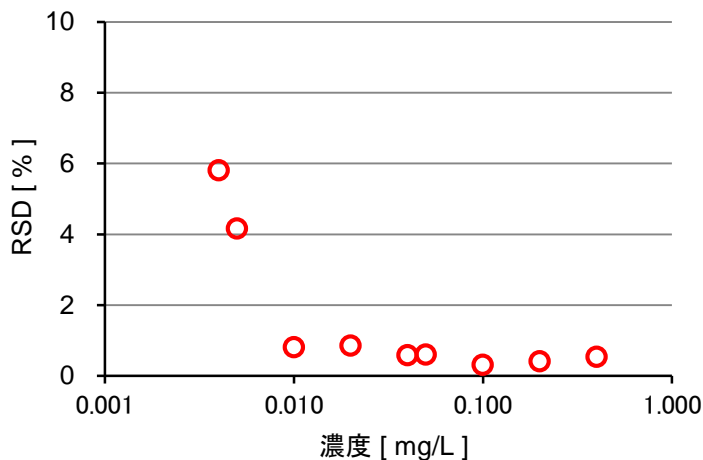


いずれも全濃度域で良好な再現性

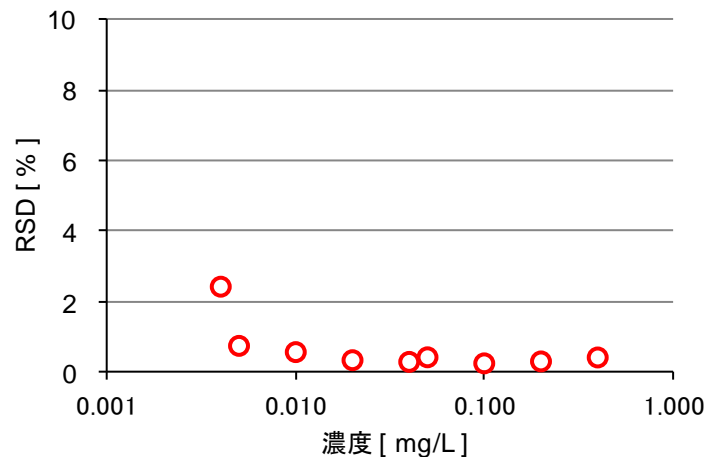
# 併行精度の評価結果:陰イオン-2

規定併行精度:RSD 10 %以下(ピーク面積)  
n=10にて算出

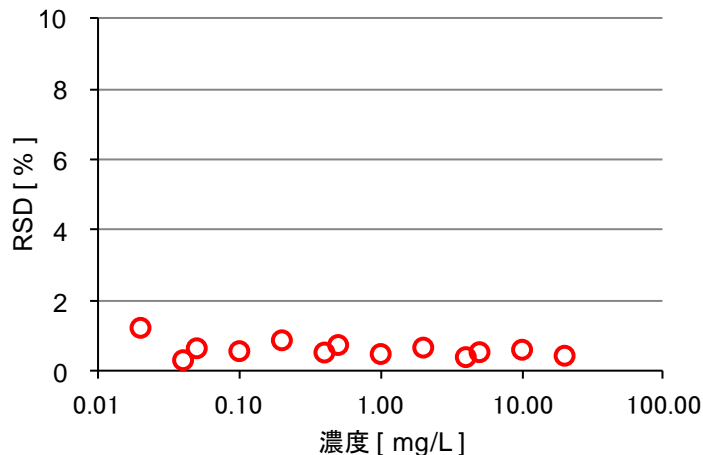
NO<sub>2</sub>-N (0.004~0.4), 電気伝導度



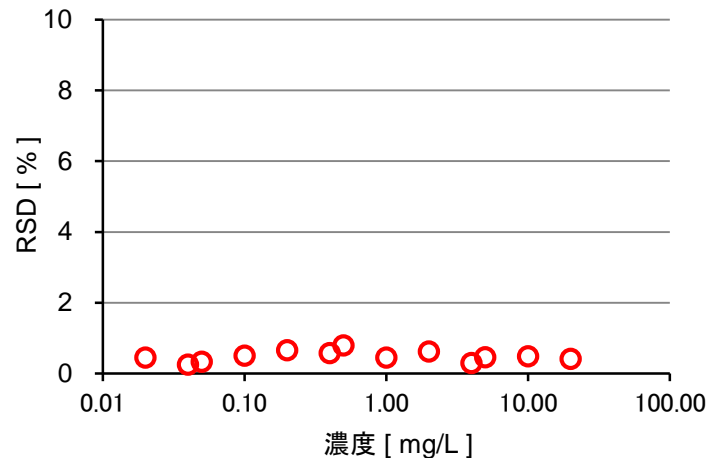
NO<sub>2</sub>-N (0.004~0.4), UV 210nm



NO<sub>3</sub>-N (0.02~20), 電気伝導度



NO<sub>3</sub>-N (0.02~20), UV 210nm



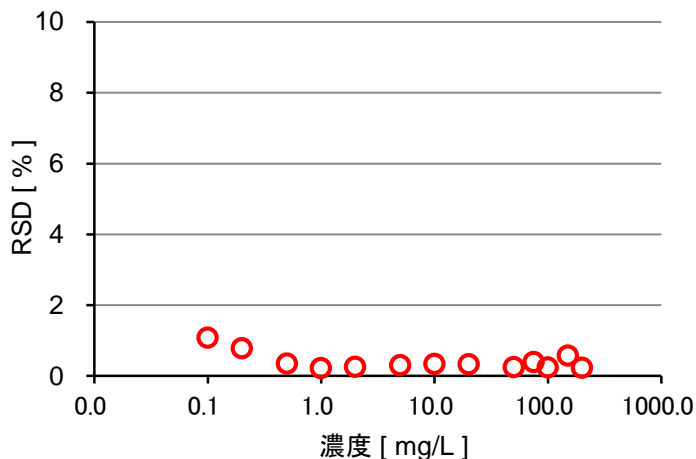
いずれも全濃度域で良好な再現性



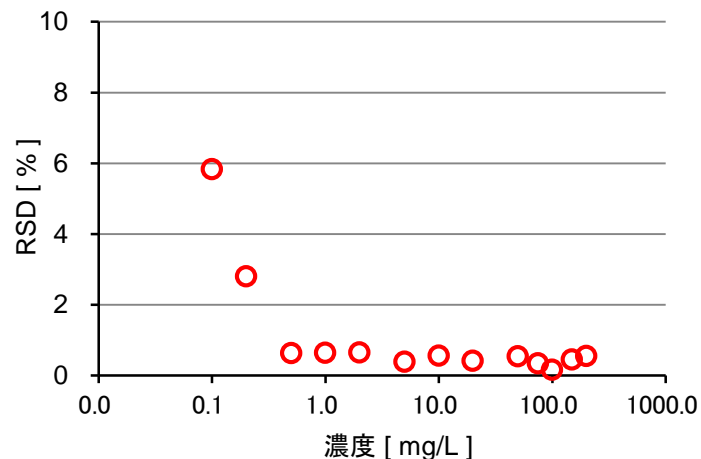
# 併行精度の評価結果:陽イオンー1

規定併行精度:RSD 10 %以下(ピーク面積)  
n=10にて算出

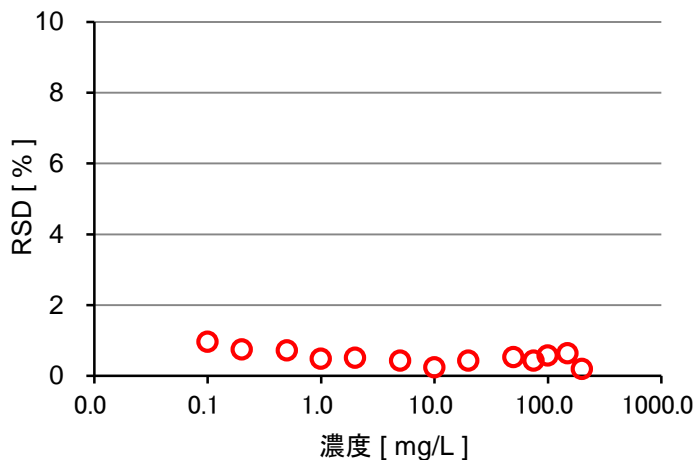
Na (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



Ca (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



Mg(0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー有)



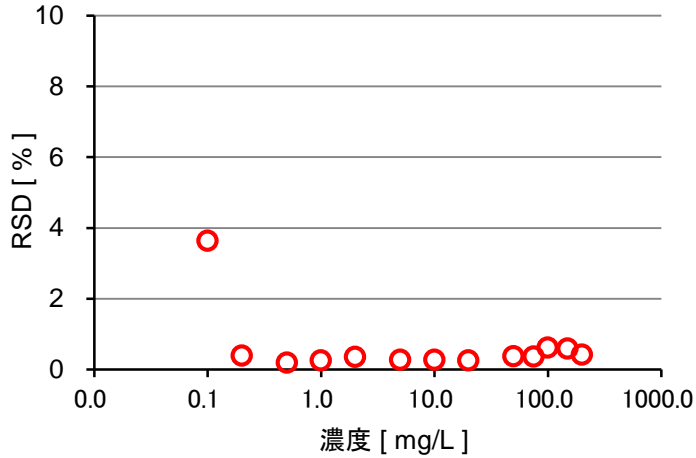
いずれも全濃度域で良好な再現性



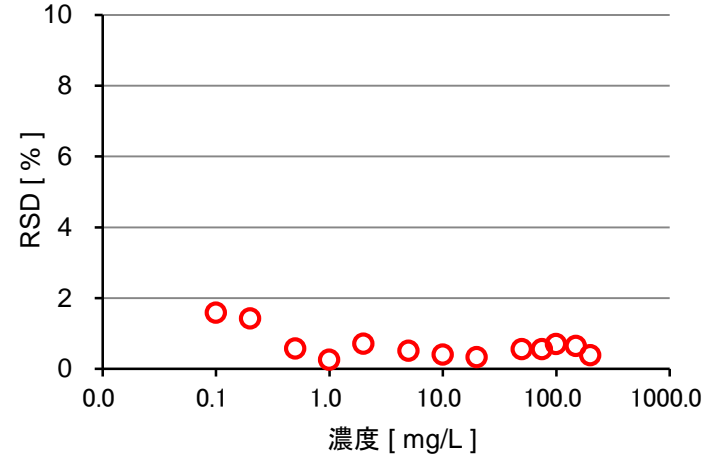
# 併行精度の評価結果:陽イオンー2

規定併行精度:RSD 10 %以下(ピーク面積)  
n=10にて算出

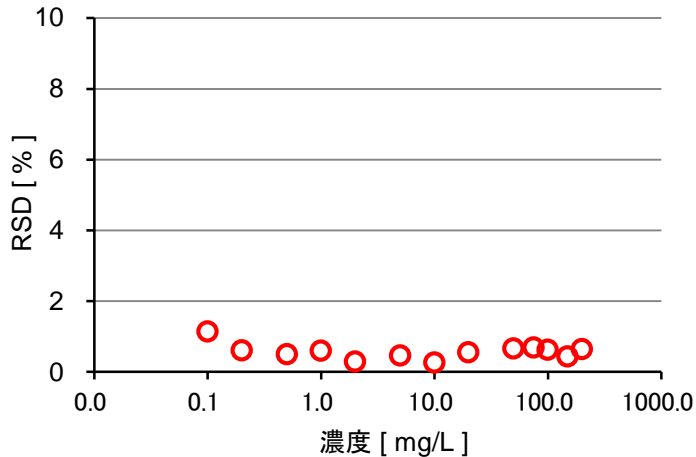
Na (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



Ca (0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



Mg(0.1~200), 電気伝導度(サプレッサー無)



いずれも全濃度域で良好な再現性

# 低濃度併行精度及び定量下限の評価結果

## 【陰イオン】

項目	電気伝導度検出法（サプレッサー有）			紫外吸光光度検出法		
	併行精度 (n=10)		定量下限 (mg/L)	併行精度 (n=10)		定量下限 (mg/L)
	濃度 (mg/L)	RSD (%)		濃度 (mg/L)	RSD (%)	
F <sup>-</sup>	0.05	0.91	0.0026	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	0.2	0.76	0.0053	—	—	—
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.06	1.6	0.0138	—	—	—
NO <sub>2</sub> -N	0.004	5.8	0.0013	0.004	2.4	0.0016
NO <sub>3</sub> -N	0.02	2.4	0.0017	0.02	0.45	0.0012

## 【陽イオン】

項目	電気伝導度検出法（サプレッサー有）			電気伝導度検出法（サプレッサー無）		
	併行精度 (n=10)		定量下限 (mg/L)	併行精度 (n=10)		定量下限 (mg/L)
	濃度 (mg/L)	RSD (%)		濃度 (mg/L)	RSD (%)	
Na <sup>+</sup>	0.1	3.6	0.0011	0.1	1.1	0.015
Mg <sup>2+</sup>	0.1	1.1	0.0017	0.1	0.96	0.017
Ca <sup>2+</sup>	0.1	1.6	0.0040	0.1	5.8	0.036

\* 定量下限: 上水試験方法2011年版(日本水道協会)に従い、相対標準偏差が10%以下となる濃度を算出した。



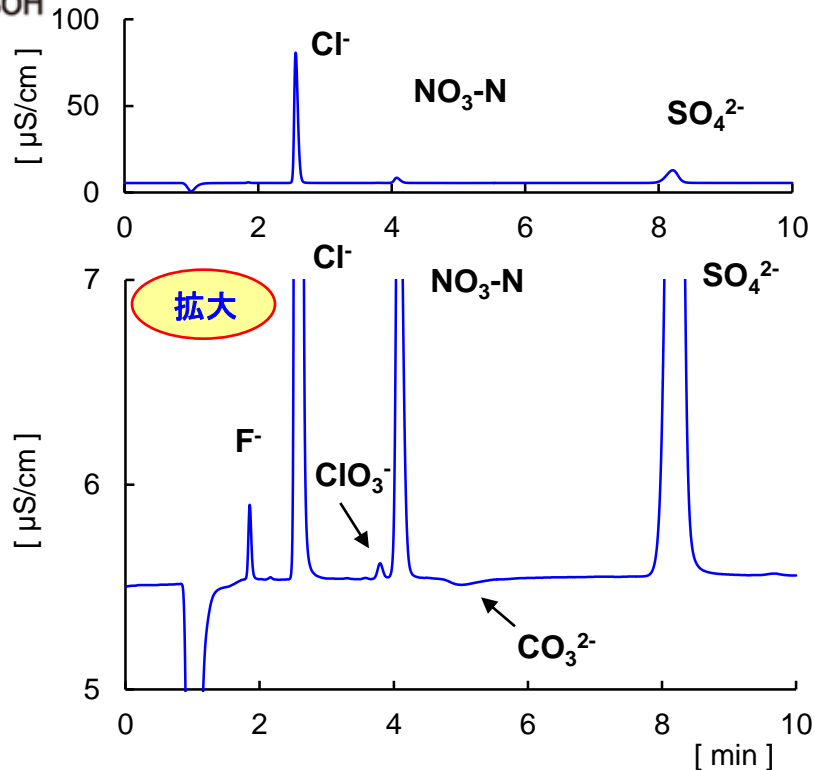
## 4. 実試料の測定例

# 水道水の測定例



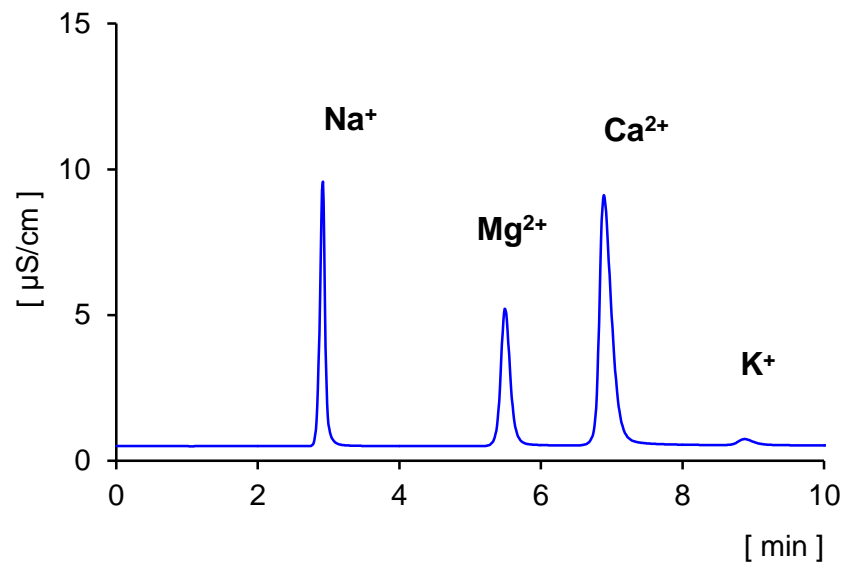
TOSOH

【陰イオン分析】



前処理: EDA添加, ろ過(0.20 μmフィルター)

【陽イオン分析】



前処理: ろ過(0.20 μmフィルター)

【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
F <sup>-</sup>	0.12	Na <sup>+</sup>	8.44
Cl <sup>-</sup>	36.3	K <sup>+</sup>	0.99
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.15	Mg <sup>2+</sup>	4.67
NO <sub>3</sub> -N	1.09	Ca <sup>2+</sup>	18.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15.2		



## 5. まとめ



## 高速イオンクロマトグラフィーシステムに関する 改正告示法の検証結果

1. 検水濃度範囲が広がった項目についても、重み付き直線回帰式による検量線を使用することで、低濃度域の誤差が改善され、規定の真度が得られることを確認した。
2. 陰イオン分析では、Clイオンについては1本の検量線で規定の真度が得られる上限濃度は75 mg/Lであり、200 mg/Lまでの定量を行うには、濃度範囲を分割して検量線を作成する必要があった。
3. 陽イオン分析では、上水分析に関してはサプレッサー有り、及び無し  
のいずれでも測定可能であった。特にサプレッサー無しでは、低濃度域において高い真度が得られることを確認した。
4. 併行精度、定量下限については、陰イオン及び陽イオンとも良好な結果が得られ、実用上の問題はみられなかった。