

SEPARATION REPORT

水道水中の陰イオン一斉分析用高性能カラム TSKgel® SuperIC-WA について

—— 目 次 ——

	ページ
1. はじめに	1
2. 製品仕様一覧	1
3. 基本的性質	2
3-1. カラムの特長	2
3-2. カラムの特性	3
3-2-1. 流速の影響	3
3-2-2. 温度の影響	4
3-2-3. 試料注入量の影響	4
3-2-4. 溶離液組成の影響	5
3-2-5. 安定性	6
4. 応用例	7
4-1. 水道水分析	7
4-1-1. 分離について	7
4-1-2. F イオン分析における EDA(エチレンジアミン)の影響	8
4-1-3. 検量線評価	8
4-1-4. Cl イオンの影響	9
4-1-5. SO ₄ イオンの影響	10
4-1-6. BrO ₃ イオン分析における試料注入量の影響	11
4-2. 一般試料分析	11
4-3. 次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸及び塩素酸の分析	12
5. おわりに	12

4. 応用例

4-1. 水道水分析

4-1-1. 分離について

神奈川県綾瀬市で採水した水道水の一斉分離例を図9に示します。通常ほとんど検出されないNO₂イオン、BrO₃イオン、ClO₂イオン、ClO₃イオンは標準イオンを添加して、測定しました。測定には電気伝導度検出系とポストカラム反応系のシステムを直列に接続した一斉分析システムを用いました。クロマトグラムに示すようにBrO₃イオン、ClO₂イオンを除くイオン種は電気伝導度検出法により良好に分離、検出されています。試料に含まれていたケイ酸イオンはFイオンの前に、CO₃イオン（システムピーク）はNO₂イオンとNO₃イオンの間にそれぞれ負ピークとして溶出し、測定対象イオン種の

定量性に影響していないことがわかります。

ポストカラム反応後のUV検出においても、ClO₂イオンとBrO₃イオンは完全に分離しており、両イオンともに定量可能でした。

また、試料に添加する安定剤（EDAもしくはチオ硫酸ナトリウム）の影響についても調べました。EDA由来のピークはFイオンの前に溶出し、チオ硫酸ナトリウム由来のピークはSO₄イオンの後に溶出することから、測定対象イオン種の定量性には影響しません。但し、チオ硫酸ナトリウムを添加して測定する場合、16分程度にチオ硫酸イオンに由来するピークが発生することから、1検体当たりの分析時間は10分を超えることになります。（図10）

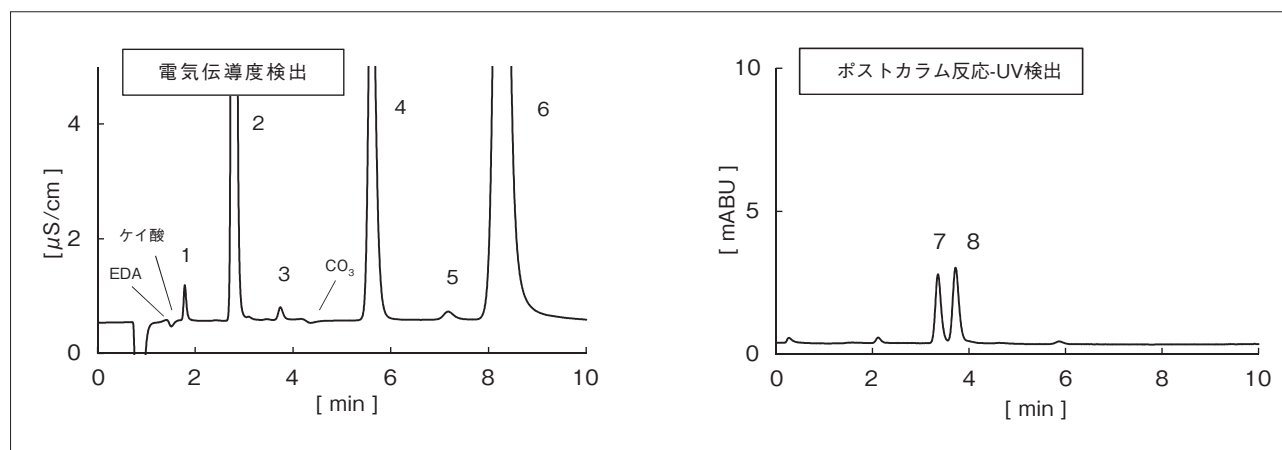


図9 水道水のクロマトグラム（EDA添加）

〈試料〉

水道水（神奈川県綾瀬市）に

NO₂ : 0.10 mg/L

BrO₃ : 0.02 mg/L

ClO₂ : 0.02 mg/L

ClO₃ : 0.20 mg/L

EDA : 0.05 mg/L

となるよう添加したものを測定

〈ピーク〉

1. F

2. Cl

3. NO₂

4. NO₃

5. ClO₃

6. SO₄

7. ClO₂

8. BrO₃

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA

(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA

(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：5.0 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

流速：1.5 mL/min カラム温度：40 °C

検出：電気伝導度

試料：標準試料

注入量：100 μL

反応液 A

組成：1.0 mol/L H₂SO₄ + 1.5 mol/L KBr

流速：0.60 mL/min

反応液 B

組成：1.2 mmol/L NaNO₂

流速：0.15 mL/min

反応温度：40 °C

検出：UV 268 nm

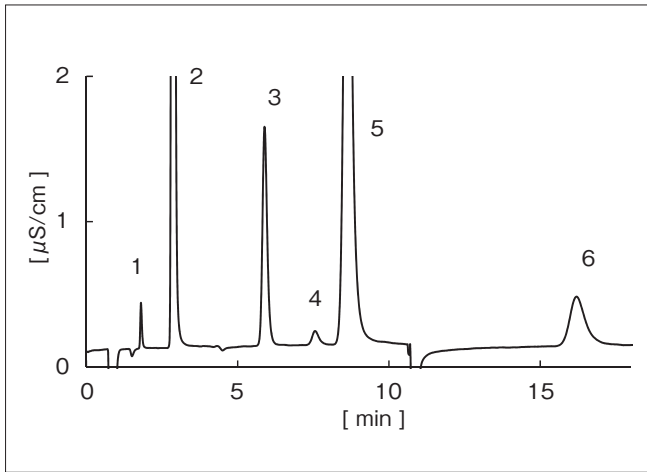


図 10 水道水のクロマトグラム（チオ硫酸ナトリウム添加）

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)
 溶離液：5.0 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃
 サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A
 流速：1.5 mL/min カラム温度：40 °C
 検出：電気伝導度
 試料：標準試料 注入量：100 μL

〈試料〉

水道水（山口県周南市）にチオ硫酸ナトリウムを 3.0 mg/L となるよう添加したものを測定

〈ピーク〉

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| 1. F | 4. ClO ₃ |
| 2. Cl | 5. SO ₄ |
| 3. NO ₃ | 6. S ₂ O ₃ |

4-1-2. F イオン分析における EDA (エチレンジアミン) の影響

本カラムを用いた水道水中の F イオン分析において、EDA の添加有無による定量性への影響を評価しました。EDA 添加水道水、EDA 無添加水道水をそれぞれ 10 回

繰り返し測定し、F イオンのピーク面積の有意差検定 (t-検定) を行った結果、危険率 5 % の検定では、有意差無しとなっており、F イオンの分析において、EDA 添加が定量値に影響しないことがわかります。(表 3)

表 3 有意差検定結果

試料	EDA 無し	EDA 有り
n 数	10	10
ピーク面積平均値 (μS/cm × sec)	1.374	1.368
RSD (%)	0.53	0.48
t-検定結果 (危険率 5%)		
t 値	1.65	
t 境界値 (両側)	2.10	
検定結果	有意差無し	

4-1-3. 検量線評価

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」(平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1 号) では、検査対象項目、検査方法ごとに併行精度、定量範囲、検量線に係る真度、定量下限が規定されています。規定に従い、定量性を評価した結果を表 4 に示します。濃度範囲が広

い項目については、一部、重み係数を用いる必要がありますが、検量線の真度は各測定項目とも、規定 (± 20 %) を満たし、定量下限値も水質基準値の 1/10 濃度以下であることから、一斉分析において必要な定量性を有していると判断できます。

表4 検量線・定量下限の評価結果

	検出法	定量範囲 (mg/L)	重み係数	真度 (%)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)
F	電気伝導度	0.05 ~ 5	$1/X^2$	- 7.3 ~ 6.1	2.3
ClO_2	電気伝導度	0.06 ~ 1.2	均等	- 1.8 ~ 7.0	4.6
Cl	電気伝導度	0.2 ~ 20	$1/X^2$	- 17.8 ~ 14.8	1.7
ClO_3	電気伝導度	0.06 ~ 1.2	均等	- 4.2 ~ 7.7	41
NO_2 ($\text{NO}_2\text{-N}$)	電気伝導度	0.004 ~ 0.4	$1/X$	- 8.4 ~ 9.3	2.4
NO_3 ($\text{NO}_3\text{-N}$)	電気伝導度	0.02 ~ 2	$1/X^2$	- 4.5 ~ 5.7	4.4
ClO_2	ポストカラム反応 UV 268 nm	0.06 ~ 1.2	均等	- 0.8 ~ 5.5	60 以下
BrO_3	ポストカラム反応 UV 268 nm	0.001 ~ 0.02	$1/X$	- 6.8 ~ 6.6	1.0 以下

検量線近似式： $Y=AX+B$ を使用

真度 (%)：検量点の検量線からの誤差率 (相対誤差)

定量下限値：ピーク面積値の相対標準偏差が 10 % となる濃度を算出

4-1-4. Cl イオンの影響

ClO_2 イオン, NO_2 イオンは Cl イオンの後に溶出するため、電気伝導度検出法では Cl イオン濃度が高いと、その定量値に影響する可能性があります。Cl イオン存在下 (0 ~ 100 mg/L)、 ClO_2 イオン (0.06 mg/L), NO_2 イオン ($\text{NO}_2\text{-N}$: 0.004 mg/L) のピーク面積について、測定再現性, 添加回収率の評価を行いました。結果を表 5, 図 11 に示します。 ClO_2 イオンの場合、十分な添加

回収率が得られず、Cl イオン共存下での定量は困難でした。ポストカラム反応型検出法では、Cl イオンは検出されないため、高濃度の Cl イオンが含まれていても ClO_2 イオンの定量には影響しません。 NO_2 イオンについては、電気伝導度検出において、Cl イオン濃度が 100 mg/L 含まれる場合においても、相対標準偏差は 5 % 以下であり、精度の高い定量が可能です。

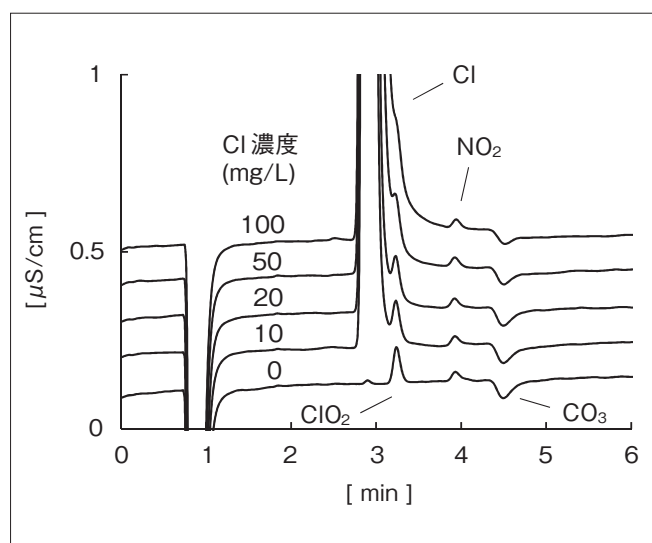


図 11 Cl イオン共存下での ClO_2 イオン (0.06 mg/L), NO_2 イオン ($\text{NO}_2\text{-N}$: 0.004 mg/L) のクロマトグラム

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA

(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA

(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：5.0 mmol/L NaHCO_3 + 3.5 mmol/L Na_2CO_3

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

流速：1.5 mL/min

カラム温度：40 °C

検出：電気伝導度

試料：標準試料

注入量：100 μL

表5 ClO₂ イオン (0.06 mg/L), NO₂ イオン (NO₂-N : 0.004 mg/L) の測定再現性・添加回収率の評価結果

Cl 濃度 (mg/L)	0	10	20	50	100
ピーク面積再現性 (相対標準偏差, %, n=6)					
ClO ₂	2.9	1.9	0.8	検出不可	検出不可
NO ₂ (NO ₂ -N)	1.9	3.6	4.4	2.7	2.2
ピーク面積回収率 (平均値, %, n=6)					
ClO ₂	-	79.4	71.9	検出不可	検出不可
NO ₂ (NO ₂ -N)	-	100.5	105.0	104.4	105.6

4-1-5. SO₄ イオンの影響

水道水には通常、SO₄ イオンが含まれており、その濃度が高くなると、電気伝導度検出の場合、隣接して溶出する ClO₃ イオンの定量に影響することが懸念されます。SO₄ イオンが 0 ~ 30 mg/L 共存する場合の ClO₃ イオン (0.06 mg/L) の測定再現性、添加回収率をピーク面積

を用いて評価しました。表6、図12に示します。SO₄ イオンが 30 mg/L 程度まで含まれていても、ピーク面積の相対標準偏差は 10 % 以下、面積回収率も 90 % 以上であり、ClO₃ イオンの定量性に影響しないことがわかります。

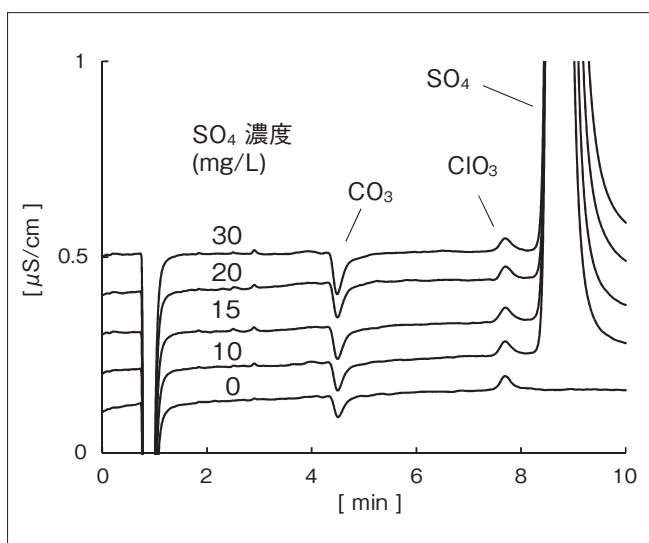


図12 SO₄ イオン共存下での ClO₃ イオン (0.06 mg/L) のクロマトグラム

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：5.0 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃
サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A
流速：1.5 mL/min
カラム温度：40 °C
検出：電気伝導度
試料：標準試料
注入量：100 μL

表6 ClO₃ イオン (0.06 mg/L) の測定再現性・添加回収率の評価結果

SO ₄ 濃度 (mg/L)	0	10	15	20	30
ピーク面積再現性 (相対標準偏差, %, n=6)					
ClO ₃	3.4	4.6	6.4	5.9	5.7
ピーク面積回収率 (平均値, %, n=6)					
ClO ₃	-	100.2	99.6	99.0	99.0

4-1-6. BrO₃ イオン分析における試料注入量の影響

ポストカラム反応-UV 検出法における BrO₃ イオンの分析において、隣接して溶出する ClO₂ イオン (0.06 mg/L) の影響を調べました。一斉分析ではなく、BrO₃ イオンのみを測定する場合、注入量を増やすことで高感度に測定することが可能です。注入量を 50 ~ 300 μL

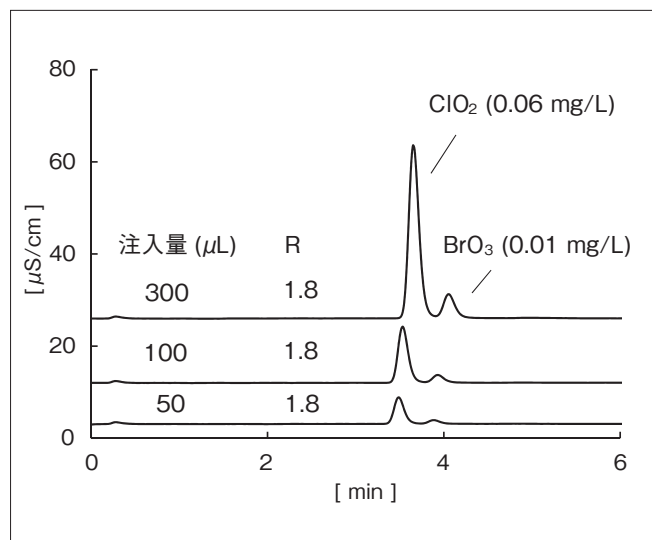


図 13 BrO₃ イオン分析における注入量の影響

まで変化させた際の ClO₂ イオンと BrO₃ イオンの分離度 (R) を評価しました。結果を図 13 に示します。いずれの注入量においても分離度 1.5 以上の完全分離が得られており、低濃度であれば、ClO₂ イオンが共存しても、BrO₃ イオンの定量に影響しないことがわかります。

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：5.0 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃
サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A
流速：1.5 mL/min
カラム温度：40 °C
検出：電気伝導度
試料：標準試料
注入量：50, 100, 300 μL

4-2. 一般試料分析

本カラムは水道水質基準項目の一斉分析を想定して設計されていますが、その分離特性から、その他の用途にも使用可能です。図 1 の一斉分析条件では、Br イオン

は炭酸システムピークの干渉を受け、PO₄ イオンは ClO₃ に近接した位置に溶出しますが、これらを含む一般試料の分析については、図 14 に示す測定条件を適用することで対応可能となります。

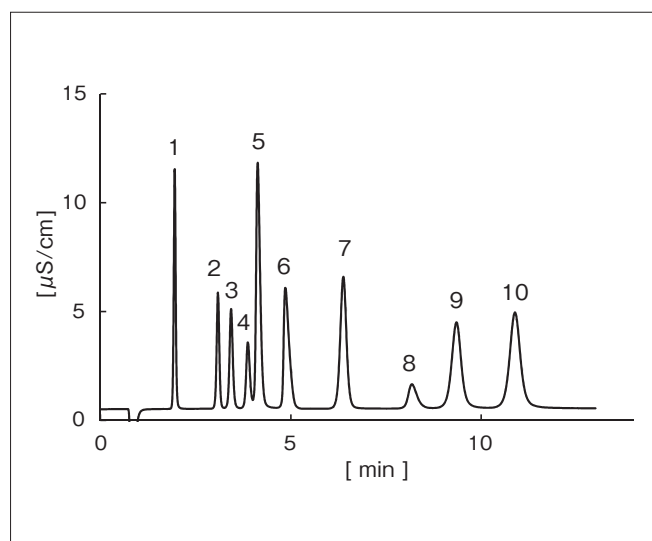


図 14 一般試料対応用測定条件による分離例

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：3.1 mmol/L NaHCO₃ + 2.8 mmol/L Na₂CO₃
流速：1.5 mL/min カラム温度：40 °C
サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A
検出：電気伝導度
試料：標準試料 注入量：100 μL

【ピーク, mg/L】

1. F	: 1	6. Br	: 5
2. Cl	: 1	7. NO ₃	: 5
3. ClO ₂	: 3	8. ClO ₃	: 2
4. BrO ₃	: 4	9. PO ₄	: 10
5. NO ₂	: 5	10. SO ₄	: 5

4.3. 次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸及び塩素酸の分析

水道施設では、消毒剤として次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) が多く使用されていますが、これに含まれる BrO_3 イオン、 ClO_3 イオンはその品質管理項目として規定されています。(「水道用薬品の評価のためのガイドライン」(平成 27 年 3 月 25 日健水発 0325 号)) この試料の分析では、 BrO_3 イオンがポストカラム反応型検出法、

ClO_3 イオンが電気伝導度検出法による検出となります。また、試料溶液には ClO イオンから派生した ClO_2 イオンが多量に含まれるため、 BrO_3 イオンの分析のためには、 ClO_2 イオンとの高い分離性能が要求されます。図 15 に示した測定条件では、 ClO_3 イオンの測定までに 30 分程度必要となりますが、高い分離度で BrO_3 イオン、 ClO_3 イオンを定量することが可能です。

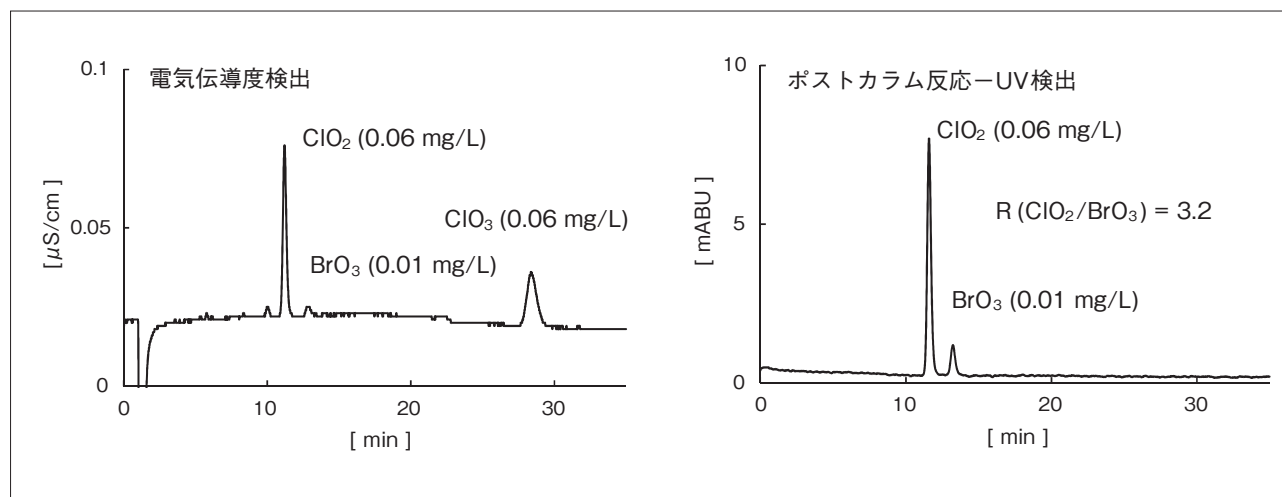


図 15 高濃度 ClO_2 イオンを含む試料の分離例

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：1.0 mmol/L NaHCO_3 + 0.5 mmol/L Na_2CO_3

流速：1.0 mL/min

カラム温度：40 °C

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

注入量：100 μL

検出：電気伝導度

〈ポストカラム反応条件〉

反応液 A

組成：1.0 mol/L H_2SO_4 + 1.5 mol/L KBr

流速：0.60 mL/min

反応液 B

組成：1.2 mmol/L NaNO_2

流速：0.15 mL/min

反応温度：40 °C

検出：UV 268 nm

5. おわりに

本レポートでは、水道水中の陰イオン一斉分析用高性能カラム TSKgel SuperIC-WA に関する製品特性について紹介いたしました。本カラムを使用することにより、電気伝導度検出が必要な 5 項目とポストカラム反応-UV 吸光度検出が必要な 2 項目を高速一斉分析すること

が可能です。また、本カラムは弊社イオンクロマトグラフ (IC-8100 シリーズ) に装着して使用することにより、その分離性能を最大限に発揮させることが可能になりますので、弊社システムと合わせて効率的な水道水の水質管理にご活用いただければ幸いです。

以上

※“TSKgel”は東ソー株式会社の登録商標です。



TOSOH

東ソー株式会社 バイオサイエンス事業部

東京本社 営業部	☎ (03) 5427-5180	〒105-8623	東京都港区芝3-8-2
大阪支店 バイオエス	☎ (06) 6209-1948	〒541-0043	大阪市中央区高麗橋4-4-9
名古屋支店 バイオエス	☎ (052) 211-5730	〒460-0008	名古屋市中区栄1-2-7
福岡支店	☎ (092) 781-0481	〒810-0001	福岡市中央区天神1-13-2
仙台支店	☎ (022) 266-2341	〒980-0014	仙台市青葉区本町1-11-1
カスタマーサポートセンター	☎ (0467) 76-5384	〒252-1123	神奈川県綾瀬市早川2743-1

お問い合わせe-mail tskgel@tosoh.co.jp

バイオサイエンス事業部ホームページ <https://www.separations.asia.tosohbioscience.com/>