

# 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 <sub>4</sub> イオンの影響	10
4-1-6. BrO <sub>3</sub> 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

## 1. はじめに

弊社では、イオンクロマトグラフィー（IC）用の分析カラムを各種販売していますが、今回紹介する TSKgel SuperIC-WA は、水道水分析に特化した設計を行い、イオンクロマトグラフ法による分析が採用されて

いる水道水質基準関連の検査項目（陰イオン類、表 1）を高速かつ一斉に分析可能なカラムです。その主な仕様と基本性能、水道水分析への適用について報告します。また、水道水分析以外にも適用可能な分析条件についても併せて報告します。

表 1 イオンクロマトグラフ法が採用されている水道水質検査項目（陰イオン）

項目	基準値 / 目標値	検出法 (*)
<b>【水質基準】</b>		
F	0.8 mg/L 以下	電気伝導度
Cl	200 mg/L 以下	電気伝導度
ClO <sub>3</sub>	0.6 mg/L 以下	電気伝導度
NO <sub>2</sub> -N	0.04 mg/L 以下	電気伝導度もしくは紫外吸光光度
NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N と合わせて 10 mg/L 以下	電気伝導度もしくは紫外吸光光度
BrO <sub>3</sub>	0.01 mg/L 以下	ポストカラム反応による紫外吸光光度
<b>【水質管理目標設定項目】</b>		
ClO <sub>2</sub>	0.6 mg/L 以下	電気伝導度もしくはポストカラム反応による紫外吸光光度

(\*) 検出法：

- ・水道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（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）
- ・水質管理目標設定項目の検査方法（平成 15 年 10 月 10 日健水発第 1010001 号）に基づき作成しました。

## 2. 製品仕様一覧

TSKgel SuperIC-WA カラムの製品仕様を以下に示します。

表 2 仕様

<b>【分析カラム】</b>	
品番	0023530
名称	TSKgel SuperIC-WA
カラムサイズ	4.6 mm I.D. × 10 cm (PEEK*)
基材	全多孔性親水性ポリマー粒子
粒子径	約 4.5 μm
官能基	第 4 級アンモニウム基
イオン交換容量	約 40 meq/L
対イオン	炭酸イオン
出荷溶媒	5.0 mmol/L NaHCO <sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
理論段数	6,700 以上 (Cl イオン)
<b>【ガードカラム】</b>	
品番	0023531
名称	TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
カラムサイズ	4.6 mm I.D. × 1 cm (PEEK*)

\* ポリエーテルエーテルケトン

### 3. 基本的性質

#### 3-1. カラムの特長

標準陰イオン 8 種の測定例を図 1 に示します。

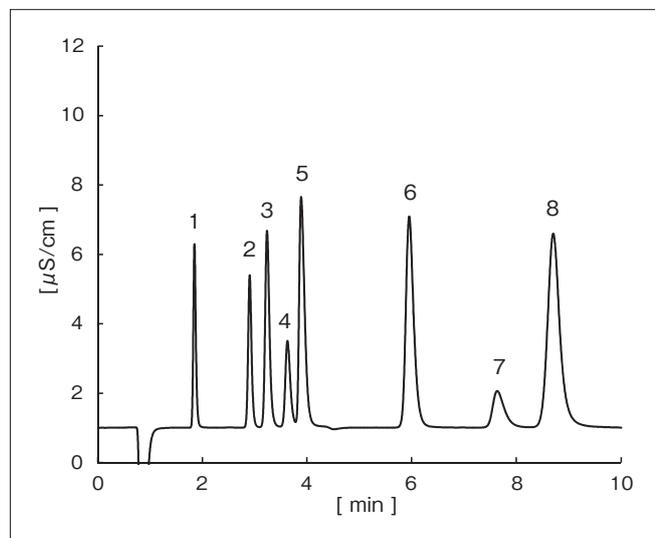


図 1 標準陰イオン 8 種の測定例

#### 〈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：5.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

#### 〈ピーク, mg/L〉

1. F	: 0.5	5. NO <sub>2</sub>	: 1
2. Cl	: 1	6. NO <sub>3</sub>	: 1
3. ClO <sub>2</sub>	: 3	7. ClO <sub>3</sub>	: 2
4. BrO <sub>3</sub>	: 3	8. SO <sub>4</sub>	: 5

TSKgel SuperIC-WA の特長を以下に示します。

#### 1) 10 分での高速一斉分析が可能

水道水測定では、SO<sub>4</sub> イオンが最後に溶出しますが、SO<sub>4</sub> イオンを含むすべての測定対象イオンを 10 分以内に溶出させるとともに溶出の早い 1 価陰イオン類の高分離を達成しています。

#### 2) BrO<sub>3</sub> イオンと ClO<sub>2</sub> イオンを分離

従来の陰イオン分析カラムでは、BrO<sub>3</sub> イオン、ClO<sub>2</sub> イオンを含む陰イオンの一斉分離を行うには、20 分程度の時間を要していましたが、充填剤の物性（粒子径、細孔径、極性、イオン交換容量等）を最適化することにより、これら陰イオン種を 10 分でバランスよく分離することが可能になりました。

#### 3) 安定化剤の妨害を回避

「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」による水道水の分析では、安定化剤としてエチレンジアミン（EDA）もしくはチオ硫酸ナトリウムを添加して分析することが規定されています。しかしながら、これら安定化剤に起因するピークがしばしば分析の妨げとなることが報告されています。本カラムでは安定化剤由来のピークと測定対象イオンのピークが重なることなく分析できます。

#### 4) ケイ酸イオンの妨害を回避

水道水には、通常、河川水に由来するケイ酸イオンが含まれており、陰イオン分析では、これが F イオン近傍に溶出するため、定量性が悪化することがあります。本カラムでは、ケイ酸イオンと F イオンを完全に分離することが可能であり、F イオンを正確に定量することができます。

#### 5) 炭酸イオンの妨害を回避

水道水には大気中の炭酸ガスに由来する炭酸イオンが含まれており、これがシステムピークとして測定対象イオンと重なって溶出し、分析の妨げとなる場合がありますが、本カラムでは水道水分析の支障にならないように NO<sub>2</sub> イオンと NO<sub>3</sub> イオンの間に溶出するように制御されています。

#### 6) 試料中のイオン濃度差への対応

水道水の分析では、試料に含まれるイオン種の濃度が極端に異なる場合、測定対象イオンに近接した位置に高濃度のイオン種のピークが発生すると、定量性に影響を与える場合があります。特に、Cl イオンや SO<sub>4</sub> イオンは地域により、含有量が高い場合があるので、そのような試料に対しても、測定対象イオンの定量性が損なわれることなく、高速分析に適応できるよう分離・選択性を確保しました。

## 7) BrO<sub>3</sub> イオン分析を考慮した一斉分析条件の設定

高感度測定が要求される BrO<sub>3</sub> イオンについて、その定量性を向上させるには、注入量を増やすことが有効です。しかし、その一方で、注入量を増やすことにより、比較的高濃度に含まれる Cl イオンや SO<sub>4</sub> イオンのカラムへの負荷量が増大し、分離が低下したり、検量線の直線範囲が制限され、定量性に影響する場合があります。一斉分析を行う上で、各測定対象イオンの検出感度と定量性を両立させるため、試料注入量を検討した結果、100 μL に設定することで、分離と感度の最適化を図りました。

## 3-2. カラムの特性

### 3-2-1. 流速の影響

測定流速が各種陰イオンの理論段数に与える影響を図

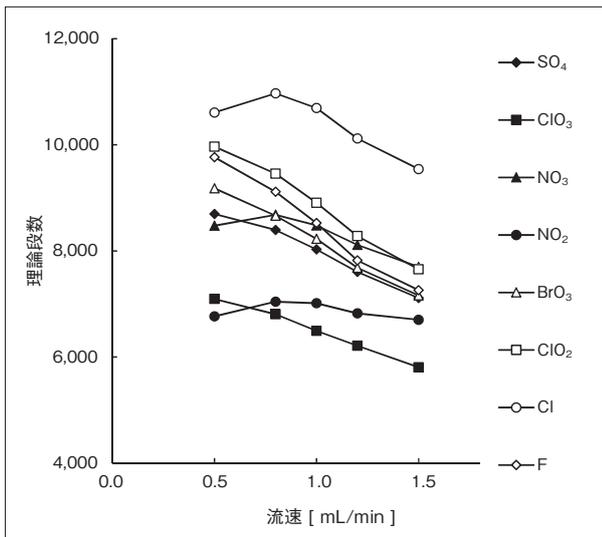


図2 流速が理論段数に与える影響

〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

流速：0.5 ~ 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

2 に示します。

イオン種により極大値を示す流速は若干異なりますが、既存製品である TSKgel SuperIC-Anion HS と同様に TSKgel SuperIC-WA も 0.5 ~ 0.8 mL/min 付近で最も高い分離性能を示します。10 分以内での高速分析を達成するため、1.5 mL/min を標準流速としていますが、流速を下げて測定することで、さらに高い分離性能を得ることができます。

測定流速が各種陰イオンのピーク面積に与える影響を図3 に示します。

測定流速を下げることで、検出器セル内での試料の滞在時間が長くなるため、ピーク面積が増加します。ピーク面積の増加により、低濃度域での測定再現性が改善されます。

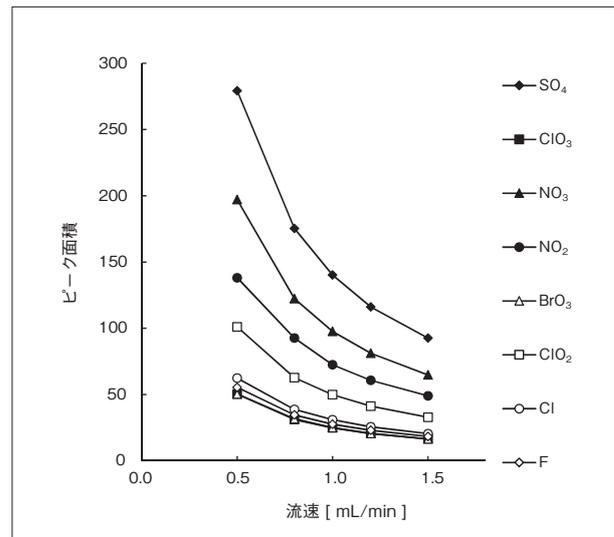


図3 流速がピーク面積に与える影響

〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

流速：0.5 ~ 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

### 3-2-2. 温度の影響

測定温度が保持時間に与える影響を図4に示します。本カラムの使用可能な温度範囲は25～40℃です。

温度が低くなると1価陰イオンの溶出が遅くなり、多価陰イオンの溶出が早くなる傾向は、一般的な陰イオン分析カラムと同様です。

本カラムにおいては、測定温度を下げるとClO<sub>2</sub>イオンとBrO<sub>3</sub>イオンの分離は改善される傾向がみられます。

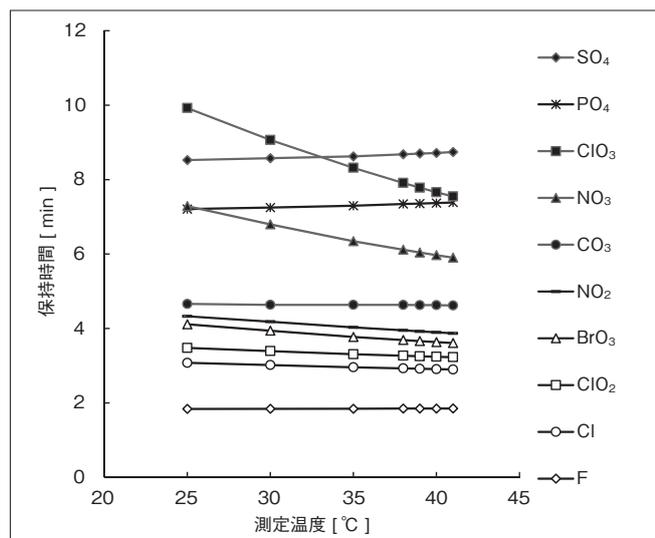


図4 測定温度が保持時間に与える影響

### 3-2-3. 試料注入量の影響

試料注入量が分離に与える影響を図5に示します。

Fイオンの前の負ピークは試料中の水に由来するウォーターディップ、NO<sub>2</sub>イオンとNO<sub>3</sub>イオンの間の負ピークは、試料中の溶存炭酸に由来するシステムピークです。

各イオンの負荷量（絶対量）をほぼ一定にし、注入量を30、100、500 μLと変化させた場合、注入量が多く

一方、ClO<sub>3</sub>イオンも溶出が遅くなり、SO<sub>4</sub>イオンへ近接していき、30℃以下では両者の溶出順は逆転します。ClO<sub>3</sub>イオンの分離・定量性を確保するためには、測定温度の精度管理が重要なポイントになります。

また、炭酸イオンのシステムピークは温度を下げるとNO<sub>2</sub>イオンに近づいて溶出するため、NO<sub>2</sub>イオンはブロードなシステムピークの影響を受け、見かけの理論段数も大幅に低下します。

#### 〈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 NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

サプレッサーゲル：TSKgel suppress IC-A

流速：1.5 mL/min

カラム温度：25～41℃

検出：電気伝導度

試料：標準試料

注入量：100 μL

なるとともに最初に溶出するウォーターディップおよびシステムピークが大きくなるため、近接するピークの定量性に影響する場合があります。また、各イオン種の溶出もわずかに遅くなる傾向がみられます。

注入量を増やして高感度測定を行う場合、ウォーターディップおよびシステムピークの影響を考慮する必要があります。

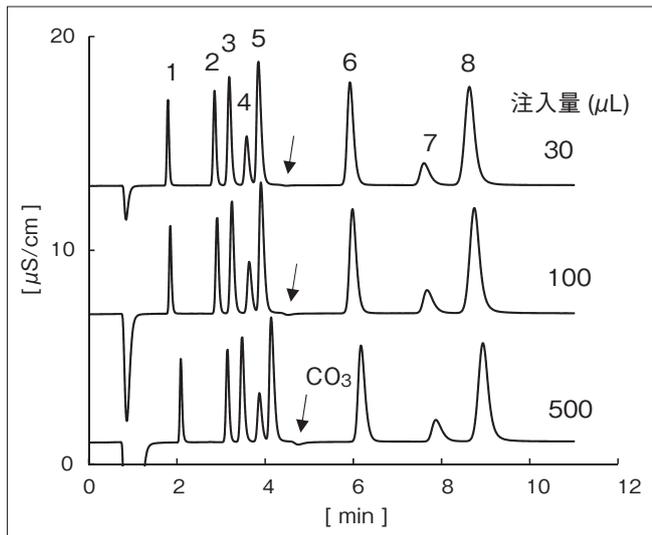


図5 注入量の影響

ピーク番号	イオン種	濃度 [mg/L]		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	F	1.7	0.5	0.1
2	Cl	3.3	1.0	0.2
3	ClO <sub>2</sub>	9.9	3.0	0.6
4	BrO <sub>3</sub>	9.9	3.0	0.6
5	NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> -N)	3.3	1.0	0.2
6	NO <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> -N)	16.5	5.0	1.0
7	ClO <sub>3</sub>	6.6	2.0	0.4
8	SO <sub>4</sub>	16.5	5.0	1.0

〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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：30, 100, 500 μL

### 3-2-4. 溶離液組成の影響

溶離液組成が保持時間に与える影響を調べました。図1の測定条件における各試薬濃度を基準に±1 mmol/L 変化させた際の溶出位置の変化を図6, 7に示します。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は、添加量当たりの溶離液 pH の変化が NaHCO<sub>3</sub> よりも大きくなるため、溶出位置への影響も大きくなります。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の濃度が高くなると、溶離液に含まれる炭酸イオンの濃度が増加するため、各陰イオンの溶出が早くなりますが、特に2価陰イオンとして溶出

する SO<sub>4</sub> イオンや PO<sub>4</sub> イオンはその変化が大きくなります。したがって、近接した ClO<sub>3</sub> イオン、SO<sub>4</sub> イオン、PO<sub>4</sub> イオンの3種の分離バランスに関しては、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度による調整が有効になります。

NaHCO<sub>3</sub> については、濃度が増加すると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ほどではありませんが、SO<sub>4</sub> イオン、PO<sub>4</sub> イオン、CO<sub>3</sub> イオン（システムピーク）の溶出が早くなります。1価陰イオン類についてはほとんど変化はみられません。

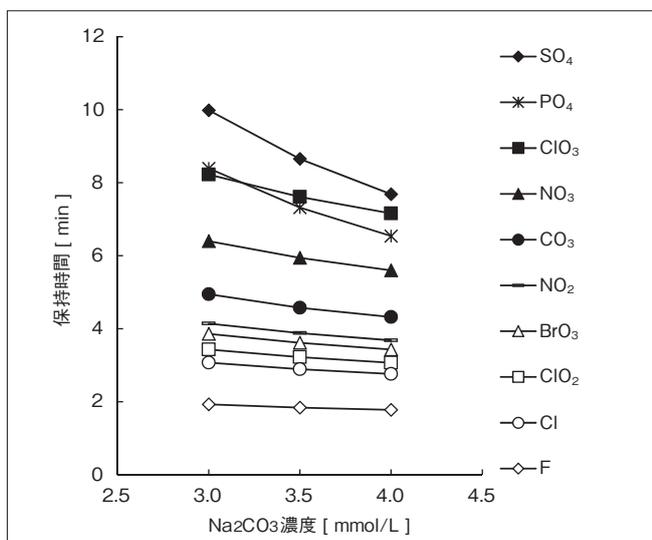


図6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 濃度が保持時間に与える影響

〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

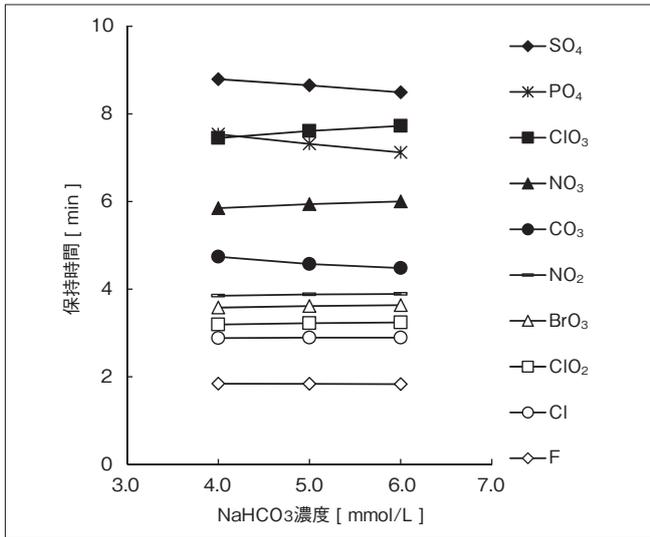


図7 NaHCO<sub>3</sub>濃度が保持時間に与える影響

〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

3-2-5. 安定性

標準試料を使用し、3,000 検体の連続注入試験を行いました。試験前後のクロマトグラムを図8に示します。

保持時間、理論段数ともほとんど変化はみられませんでした。

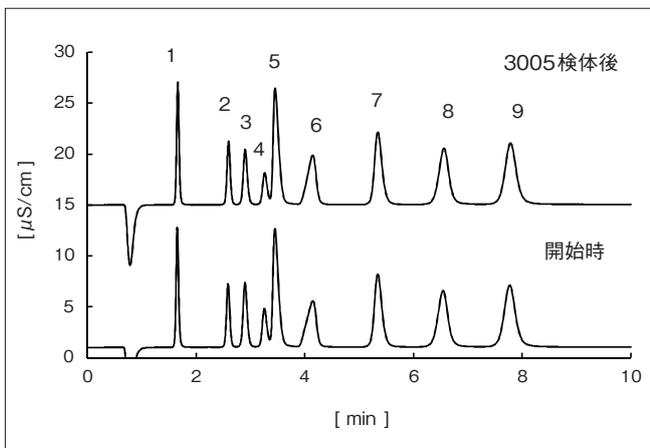


図8 安定性評価 (連続注入試験)

〈測定条件〉

分析カラム：TSKgel SuperIC-WA

(4.6 mm I.D. × 10 cm)

溶離液：5.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

〈ピーク, mg/L〉

1. F : 1

2. Cl : 1

3. ClO<sub>2</sub> : 3

4. BrO<sub>3</sub> : 4

5. NO<sub>2</sub> : 1.5

6. Br : 5

7. NO<sub>3</sub> : 1.1

8. PO<sub>4</sub> : 10

9. SO<sub>4</sub> : 5

	保持時間 (SO <sub>4</sub> , min)	理論段数 (Cl)
開始時	7.77	8,673
3005 検体後	7.79	8,850

## 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NO<sub>2</sub>イオン、BrO<sub>3</sub>イオン、ClO<sub>2</sub>イオン、ClO<sub>3</sub>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BrO<sub>3</sub>イオン、ClO<sub>2</sub>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、CO<sub>3</sub>イオン（システムピーク）はNO<sub>2</sub>イオンとNO<sub>3</sub>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、ClO<sub>2</sub>イオンとBrO<sub>3</sub>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SO<sub>4</sub>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）

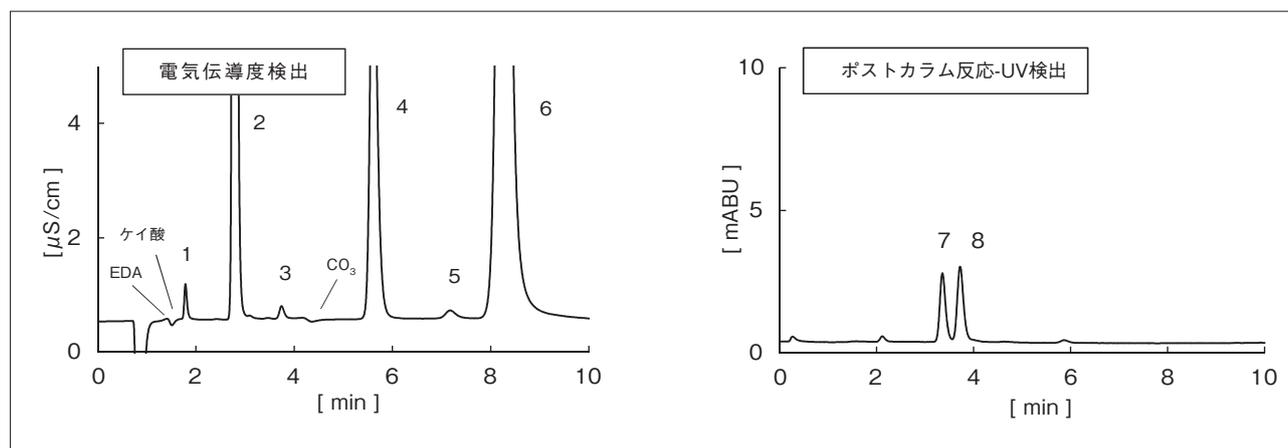


図9 水道水のクロマトグラム（EDA添加）

#### 〈試料〉

水道水（神奈川県綾瀬市）に

NO<sub>2</sub> : 0.10 mg/L

BrO<sub>3</sub> : 0.02 mg/L

ClO<sub>2</sub> : 0.02 mg/L

ClO<sub>3</sub> : 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. NO<sub>2</sub>

4. NO<sub>3</sub>

5. ClO<sub>3</sub>

6. SO<sub>4</sub>

7. ClO<sub>2</sub>

8. BrO<sub>3</sub>

#### 〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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  $\mu\text{L}$

反応液 A

組成：1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.5 mol/L KBr

流速：0.60 mL/min

反応液 B

組成：1.2 mmol/L NaNO<sub>2</sub>

流速：0.15 mL/min

反応温度：40 °C

検出：UV 268 nm

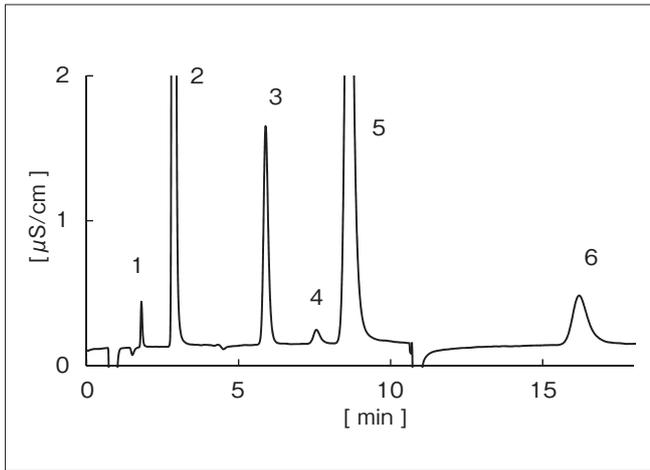


図 10 水道水のクロマトグラム (チオ硫酸ナトリウム添加)

〈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 NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 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 <sub>3</sub>              |
| 2. Cl              | 5. SO <sub>4</sub>               |
| 3. NO <sub>3</sub> | 6. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

#### 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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	電気伝導度	0.06 ~ 1.2	均等	- 4.2 ~ 7.7	41
NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> -N)	電気伝導度	0.004 ~ 0.4	$1/X$	- 8.4 ~ 9.3	2.4
NO <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> -N)	電気伝導度	0.02 ~ 2	$1/X^2$	- 4.5 ~ 5.7	4.4
ClO <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	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<sub>2</sub> イオン, NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> イオン (0.06 mg/L), NO<sub>2</sub> イオン (NO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> イオンの定量には影響しません。NO<sub>2</sub> 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。

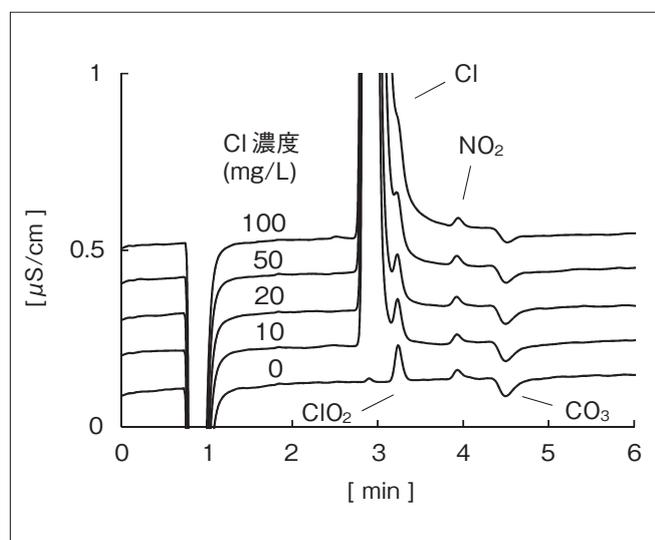


図 11 Cl イオン共存下での ClO<sub>2</sub> イオン (0.06 mg/L), NO<sub>2</sub> イオン (NO<sub>2</sub>-N : 0.004 mg/L) のクロマトグラム

#### 〈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<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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  $\mu\text{L}$

表5 ClO<sub>2</sub> イオン (0.06 mg/L), NO<sub>2</sub> イオン (NO<sub>2</sub>-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 <sub>2</sub>	2.9	1.9	0.8	検出不可	検出不可
NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub>	-	79.4	71.9	検出不可	検出不可
NO <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> -N)	-	100.5	105.0	104.4	105.6

#### 4-1-5. SO<sub>4</sub> イオンの影響

水道水には通常、SO<sub>4</sub> 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 ClO<sub>3</sub> イオンの定量に影響することが懸念されます。SO<sub>4</sub> イオンが 0 ~ 30 mg/L 共存する場合の ClO<sub>3</sub> 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。SO<sub>4</sub> 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、ClO<sub>3</sub> イオンの定量性に影響しないことがわかります。

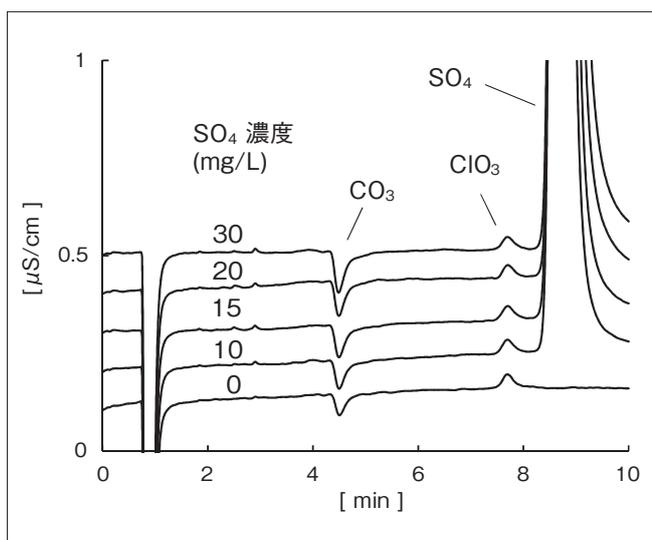


図12 SO<sub>4</sub> イオン共存下での ClO<sub>3</sub> イオン (0.06 mg/L) のクロマトグラム

#### 〈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 NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
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 ClO<sub>3</sub> イオン (0.06 mg/L) の測定再現性・添加回収率の評価結果

SO <sub>4</sub> 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 <sub>3</sub>	3.4	4.6	6.4	5.9	5.7
ピーク面積回収率 (平均値, %, n=6)					
ClO <sub>3</sub>	-	100.2	99.6	99.0	99.0

#### 4-1-6. BrO<sub>3</sub> 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 BrO<sub>3</sub> イオンの分析において、隣接して溶出する ClO<sub>2</sub> イオン (0.06 mg/L) の影響を調べました。一斉分析ではなく、BrO<sub>3</sub> 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

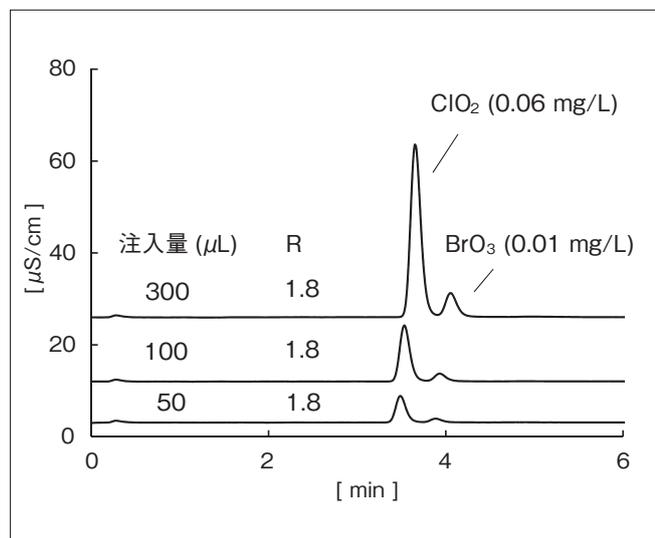


図 13 BrO<sub>3</sub> イオン分析における注入量の影響

まで変化させた際の ClO<sub>2</sub> イオンと BrO<sub>3</sub> 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、ClO<sub>2</sub> イオンが共存しても、BrO<sub>3</sub> 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 NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
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、PO<sub>4</sub> イオンは ClO<sub>3</sub> 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。

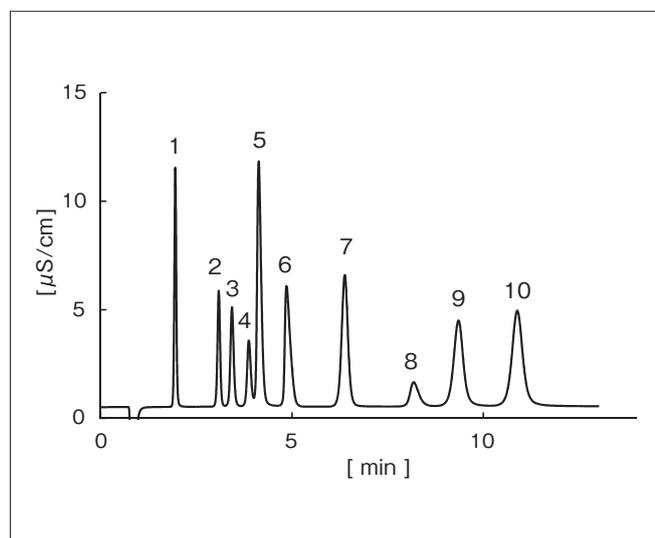


図 14 一般試料対応用測定条件による分離例

##### 〈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 NaHCO<sub>3</sub> + 2.8 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
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 <sub>3</sub>	: 5
3. ClO <sub>2</sub>	: 3	8. ClO <sub>3</sub>	: 2
4. BrO <sub>3</sub>	: 4	9. PO <sub>4</sub>	: 10
5. NO <sub>2</sub>	: 5	10. SO <sub>4</sub>	: 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  $\text{BrO}_3$  イオン、 $\text{ClO}_3$  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、 $\text{BrO}_3$  イオンがポストカラム反応型検出法、

$\text{ClO}_3$  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  $\text{ClO}$  イオンから派生した  $\text{ClO}_2$  イオンが多量に含まれるため、 $\text{BrO}_3$  イオンの分析のためには、 $\text{ClO}_2$  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、 $\text{ClO}_3$  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  $\text{BrO}_3$  イオン、 $\text{ClO}_3$  イオンを定量することが可能です。

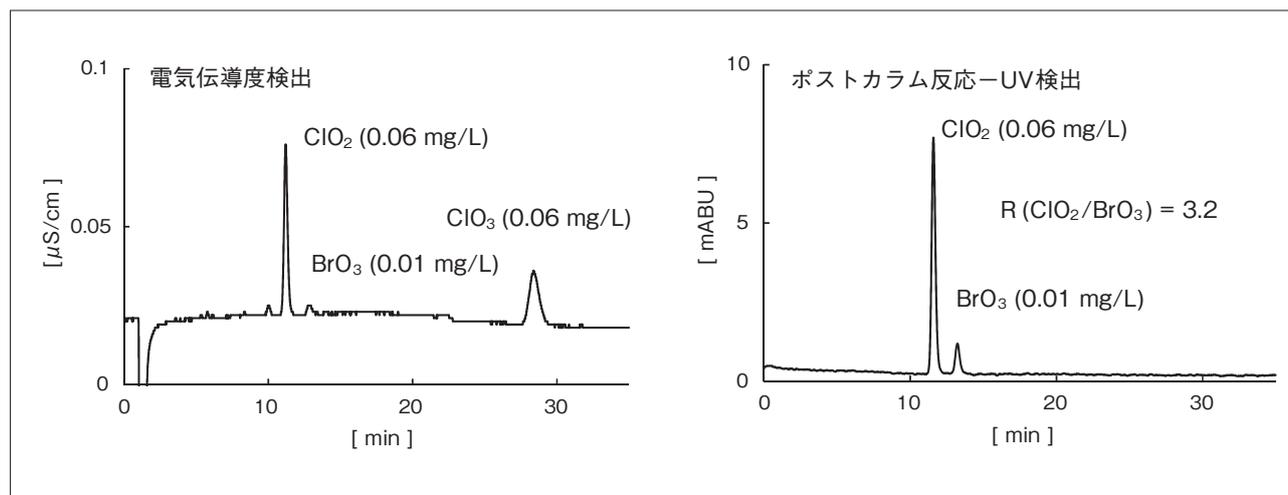


図 15 高濃度  $\text{ClO}_2$  イオンを含む試料の分離例

〈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  $\text{NaHCO}_3$  + 0.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

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  $\mu\text{L}$

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.5 mol/L  $\text{KBr}$

流 速：0.60 mL/min

反応液 B

組 成：1.2 mmol/L  $\text{NaNO}_2$

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](mailto: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/>