

IC-8100シリーズと陰イオン一斉分析用高性能カラムを用いた 臭素酸を含む水質基準項目の一斉測定



はじめに

水道法における水道水質検査項目のうち右の表にあげる7項目においてイオンクロマトグラフ法による分析が採用されております。

東ソー製イオンクロマトグラフ「IC-8100シリーズ」と陰イオン一斉分析用高性能カラム「TSKgel SuperIC-WA」を用いて、電気伝導度検出器とポストカラム反応-UV検出器を直列に接続することによって達成できる、検査項目の高速一斉分析アプリケーションを以下に紹介します。

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

① 装置の構成と分析条件

装置は、オートサンプラーを搭載した一体型イオンクロマトグラフIC-8100EXにポストカラム反応システムRS-8100と紫外可視吸光度検出器UV-8100をすべて直列で接続し、サプレッサーモードで使用します。

装置の外観写真と流路図は右の図を参照ください。

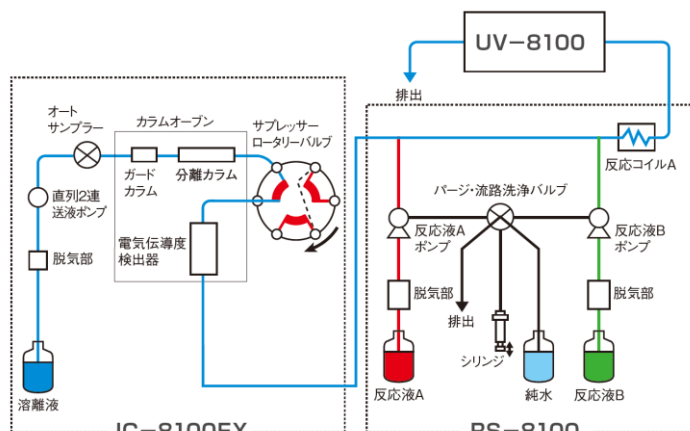
下記に本アプリケーションの分析条件を示します。



※装置外観

分析条件

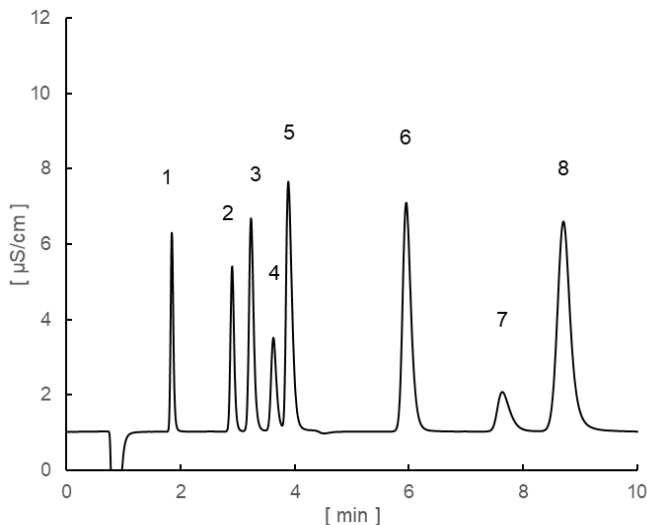
装置: 東ソー株式会社製 IC-8100シリーズ
(IC-8100EX + RS-8100 + UV-8100)
分析カラム: TSKgel SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. x 10 cm)
ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
(4.6 mm I.D. x 1 cm)
溶離液: 5.0 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃
サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-A
流速: 1.5 mL/min カラム温度: 40 °C
検出: 電気伝導度検出器 & ポストカラム-UV検出器
注入量: 100 μL
※ポストカラム反応条件は次ページ



※流路図

② 標準陰イオンのクロマトグラム(電気伝導度検出器)

- ピーク1. F⁻ : 0.5 mg/L
- ピーク2. Cl⁻ : 1 mg/L
- ピーク3. ClO₂⁻ : 3 mg/L
- ピーク4. BrO₃⁻ : 3 mg/L
- ピーク5. NO₂-N : 1 mg/L
- ピーク6. NO₃-N : 1 mg/L
- ピーク7. ClO₃⁻ : 2 mg/L
- ピーク8. SO₄²⁻ : 5 mg/L



(ポイント)

SO₄イオンを含むすべての対象イオンを**10分以内**で分析可能です

BrO₃イオンとClO₂イオンの**高分離**を達成しています

③ 水道水の一斉分析例

水道水の一斉分離例を右図に示します。

【試料】

NO₂-N : 0.10 mg/L, BrO₃⁻ : 0.02 mg/L

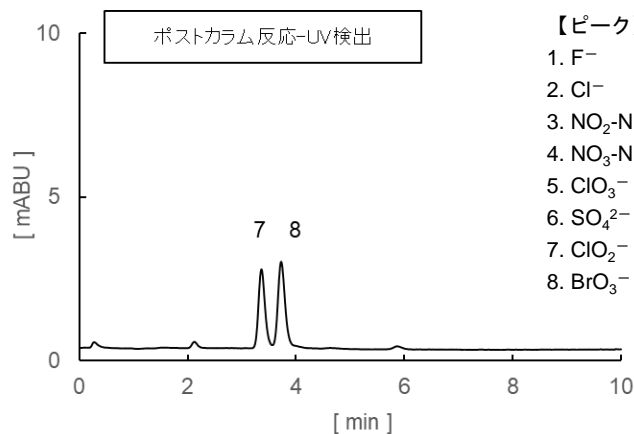
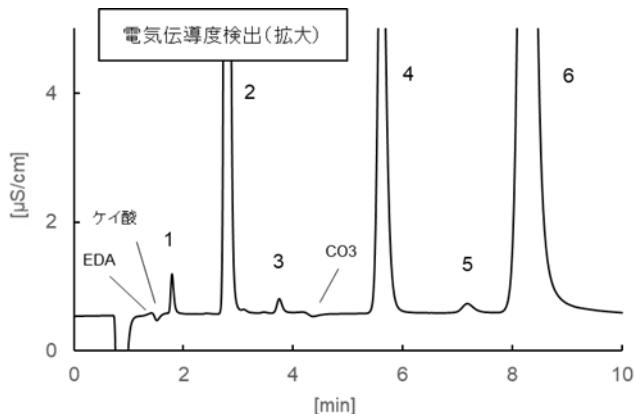
ClO₂⁻ : 0.02 mg/L, ClO₃⁻ : 0.20 mg/L

エチレンジアミン(EDA) : 0.05 mg/L となるよう添加した水道水

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、検出されており、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測定できます。

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-NとNO₃-N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ないことがわかります。

EDA由来とみられるピークもFイオンに干渉しません。



- 【ピーク】
1. F⁻
 2. Cl⁻
 3. NO₂-N
 4. NO₃-N
 5. ClO₃⁻
 6. SO₄²⁻
 7. ClO₂⁻
 8. BrO₃⁻

(ポイント)

陰イオンの水道水質検査項目である**7種が同時に**分析可能です

炭酸イオンが対象ピークに干渉しません

EDA由来のピークやケイ酸イオンのピークが、**Fイオン**の定量性に影響を与えません

ポストカラム反応条件

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

④ 検量線・定量下限値の評価結果

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の規定に従い、検量線に係る真度、定量下限を評価した結果を下の表に示します。

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。

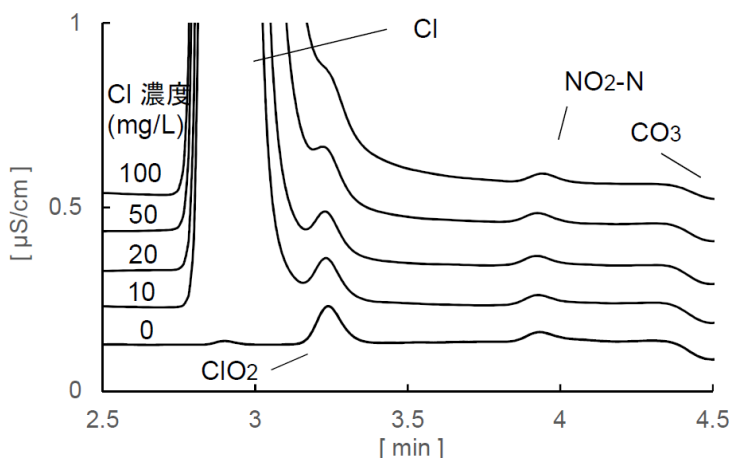
	検出法	定量範囲 (mg/L)	重み係数	真度(%)	定量下限 (μg/L)
F	電気伝導度	0.05~5	1/X ²	-7.3~6.1	2.3
ClO ₂	電気伝導度	0.06~1.2	均等	-1.8~7.0	4.6
Cl	電気伝導度	0.2~20	1/X ²	-17.8~14.8	1.7
ClO ₃	電気伝導度	0.06~1.2	均等	-4.2~7.7	41
NO ₂ -N	電気伝導度	0.004~0.4	1/X	-8.4~9.3	2.4
NO ₃ -N	電気伝導度	0.02~2	1/X ²	-4.5~5.7	4.4
ClO ₂	ポストカラム反応 UV 268 nm	0.06~1.2	均等	-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)
定量下限はピーク面積値の相対標準偏差が10%となる濃度を算出

⑤ 塩化物イオンの影響

水道水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ClO₂イオン、NO₂-Nの定量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0~100 mg/Lまで存在する水溶液に、ClO₂イオン(0.06 mg/L)、NO₂-N(0.004 mg/L)を添加した試料の電気伝導度検出器でのクロマトグラムを示します。



下記表では、本測定で評価したそれぞれの塩化物イオン濃度でのNO₂-N(0.004 mg/L)の測定再現性、添加回収率を示します。

(ポイント)

ClO₂イオンは共存する塩化物イオン濃度の影響を受けますのでポストカラム反応-UV検出器での測定をお奨めします
NO₂-Nは100 mg/Lの塩化物イオンが共存していた場合でも定量性に影響はありません

Cl濃度 (mg/L)	NO ₂ -N (0.004 mg/L)	
	RSD* (%)	回収率** (%)
0	1.9	-
10	3.6	100.5
20	4.4	105.0
50	2.7	104.4
100	2.2	105.6

*ピーク面積の再現性(相対標準偏差, %, n=6)

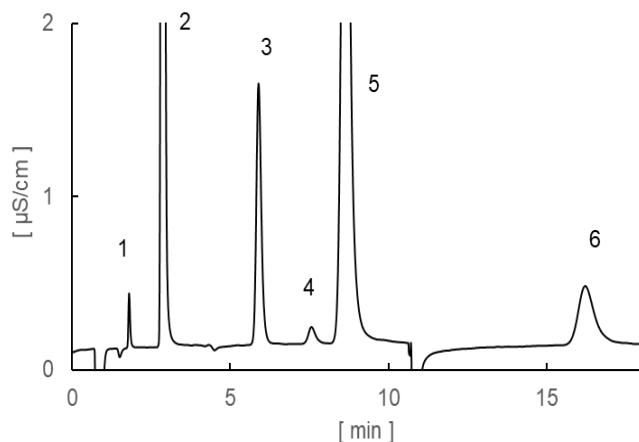
**ピーク面積の回収率

⑥ チオ硫酸ナトリウム添加の影響

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、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。

水道水にチオ硫酸ナトリウムを3.0 mg/Lとなるよう添加した試料を測定したクロマトグラム（電気伝導度検出器）を右に示します。



【ピーク】 1. F⁻ 2. Cl⁻ 3. NO₃-N 4. ClO₃⁻ 5. SO₄²⁻
6. S₂O₃²⁻

(ポイント)

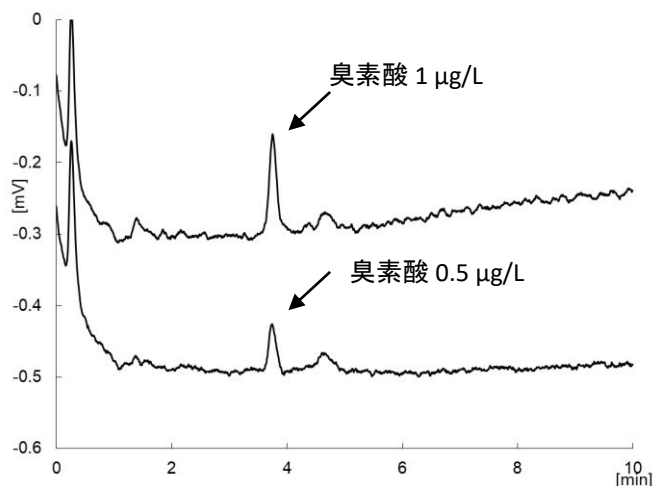
チオ硫酸イオンは**16分程度**で溶出します

⑦ 臭素酸の微量分析

本アプリケーションでは、システムの高感度化により注入量が低減でき、ポストカラム反応-UV検出によるBrO₃と電気伝導度検出による陰イオンの同時測定が達成できています。

注入量を100 μLに設定していますが、臭素酸分析において十分な感度が得られます。

右図にBrO₃ 1.0 μg/Lと0.5 μg/Lを測定したクロマトグラム（ポストカラム反応-UV検出器）を示します。



(ポイント)

システムの高感度化によって、**100 μL注入**のアプリケーションにおいても、**臭素酸 0.5 μg/L**を十分に**測定可能**です

まとめ

- ・臭素酸を含む水道水質分析に必要な項目を**10分以内に同時に測定可能**
- ・**亜塩素酸と臭素酸の高分離**を実現
- ・**臭素酸 0.5 μg/L**の高感度分析も可能
- ・**ふっ化物イオンのピーク**が、エチレンジアミン、ケイ酸イオンの**影響を受けない**
- ・試料の**炭酸イオンの影響を受けない**分析が可能
- ・**高濃度塩化物イオン**試料においても、**亜硝酸態窒素の測定**が電気伝導度検出器で可能