

ASTM D6919-03に準拠した 飲料水中および排水中の陽イオン分析

悴田 朋佳

ユーザーベネフィット

- ◆ ASTM D6919-03に準拠した分析において直線性、再現性の良いデータを取得することができます。
- ◆ 飲料水中および排水中の陽イオンを定量できます。
- ◆ 移動相に18-クラウン6-エーテルを添加することでナトリウムイオン、アンモニウムイオンの分離を向上できます。

■はじめに

イオンクロマトグラフは、水溶液中のイオン成分の検出や定量に広く使用することができます。米国のASTMインターナショナル発行のASTM D6919-03¹⁾では、イオンクロマトグラフによる飲料水中および排水中の6種類の陽イオンを分析する試験法が定められています。

本稿では、ノンサプレッサ式イオンクロマトグラフによる、ASTM D6919-03に準拠した飲料水中および排水中の陽イオン6成分の分析例をご紹介します。

■標準溶液の分析

ASTM D6919-03に示されている6種類の陽イオン（リチウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）の標準溶液の分析結果を図1に、分析条件を表1に示します。

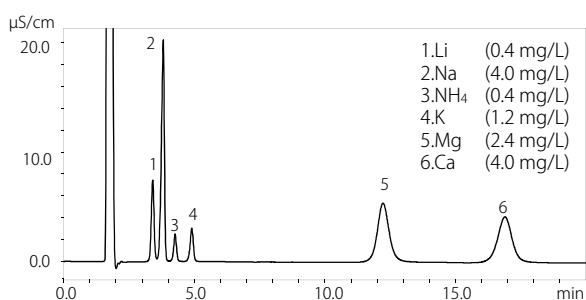


図1 陽イオン6成分のクロマトグラム

表1 分析条件

Column	Shim-pack TM IC-C4 ¹⁾ (150 mm × 4.6 mm I.D., 7 μm)
Guard Column	Shim-pack IC-GC4 ²⁾ (8 mm × 3 mm I.D., 7 μm)
Mobile phase	2.5 mmol/L Methanesulfonic Acid
Flow rate	1.0 mL/min
Column temp.	40 °C
Injection volume	50 μL
Vial	Shimadzu Vial, LC, 4mL, Polypropylene ³⁾
Detection	Conductivity Detector

*1 P/N : 228-41616-91 *2 P/N : 228-59900-91

*3 P/N : 228-31537-91

■直線性と再現性

ASTM D6919-03の分析対象である陽イオン6成分について、規格に準拠した濃度範囲で5点検量線を作成しました。アンモニウムイオンの検量線について、サプレッサ方式では二次式が推奨されていますが、ノンサプレッサ方式であれば直線検量線で定量可能です。

表2に、検量線の寄与率を示します。ASTM D6919-03では0.995以上と定められておりますが、今回の分析結果としては全成分において0.999以上の値が得られました。

表2 陽イオン6成分の検量線範囲と寄与率

	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
検量線範囲 (mg/L)	0.4-10	4.0-40	0.4-10	1.2-20	2.4-40	4.0-40
寄与率 (%)	≥0.999	≥0.999	≥0.999	≥0.999	≥0.999	≥0.999

また、繰り返し再現性について、検量線下限濃度を7回連続分析した際の保持時間及び面積値の相対標準偏差 (%RSD) で評価しました。各成分の濃度と、保持時間および面積値の再現性を表3に示します。保持時間及び面積値のいずれにおいても、良好な再現性を確認しました。

表3 陽イオン6成分の濃度と相対標準偏差

	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
濃度 (mg/L)	0.4	4.0	0.4	1.2	2.4	4.0
保持時間 %RSD	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
面積値 %RSD	0.16	0.17	0.94	0.69	0.47	0.52

■飲料水および水道水の分析

2種類の市販飲料水と水道水を0.2 μmフィルターでろ過した後、分析に供しました。図2-1から図2-3にそれぞれの分析結果、表4に飲料水中および水道水中の各イオンの定量値を示します。

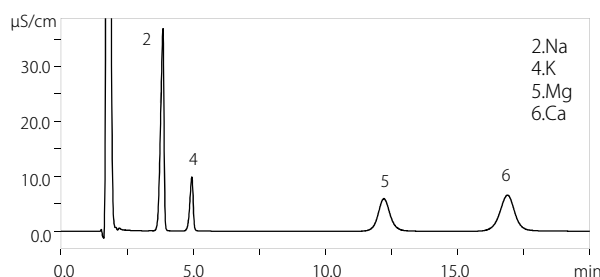


図2-1 市販飲料水Aのクロマトグラム

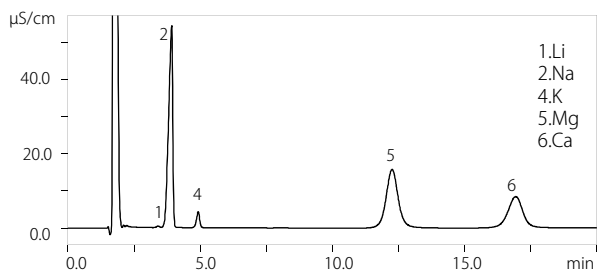


図 2-2 市販飲料水Bのクロマトグラム

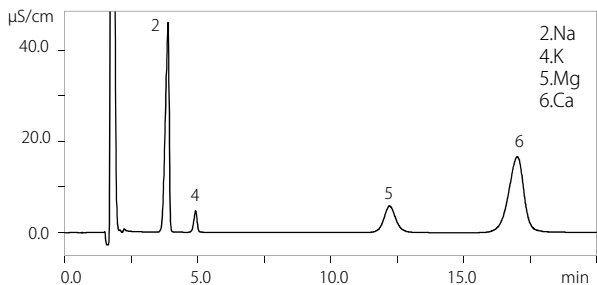


図 2-3 水道水のクロマトグラム

表 4 飲料水および水道水の定量値

	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
飲料水A	N.D.	6.61	N.D.	3.16	2.11	5.10
飲料水B	0.01	11.70	N.D.	1.37	5.63	6.44
水道水	N.D.	9.12	0.05	1.51	2.06	12.79

単位：mg/L (N.D.=Not Detected)

■ 工場排水の分析

工場排水を0.2 μmフィルターでろ過した後、超純水で2倍希釈して分析に供しました。図3に分析結果を示します。また、表5に工場排水中各イオンの定量値を示します。

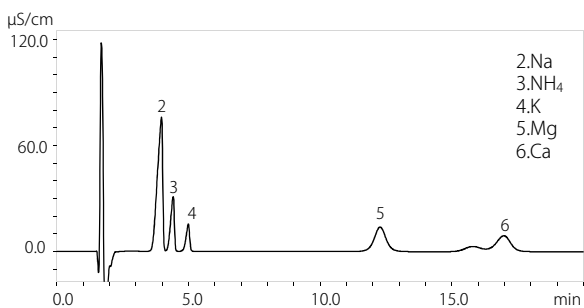


図 3 工場排水のクロマトグラム

表 5 工場排水の定量値 (原液換算後)

Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
N.D.	42.27	9.91	10.61	9.98	14.18

単位：mg/L (N.D.=Not Detected)

■ 添加回収試験

水道水について、ASTM D6919-03に準拠した添加回収試験を行いました。添加した標準溶液濃度と添加回収率を表6に示します。添加回収率は後述する計算式で算出しました。

表 6 添加回収試験の添加濃度及び回収率

	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
添加濃度 (mg/L)	0.40	9.00	0.01	1.50	2.00	13.00
回収率* (%)	96.5	100.1	105.6	99.3	100.8	101.2

*：回収率 (%) =

$$\frac{\text{添加後定量値 (mg/L)}}{\text{定量値 (mg/L) + 添加濃度 (mg/L)}} \times 100$$

■ ナトリウムイオンとアンモニウムイオンの分離

ASTM D6919-03には、高濃度のナトリウムイオン存在下では、ナトリウムイオンがアンモニウムイオンの定量に大きな影響を及ぼす場合があることが記載されています。その対策として、18-クラウン6-エーテルを移動相に添加することで、アンモニウムイオンの溶出を遅らせ、両者の分離を改善することが可能です。

移動相に18-クラウン6-エーテル添加時の、ナトリウムイオン20 mg/Lとアンモニウム0.02 mg/Lを含む標準溶液の分析結果を図4に、分析条件を表7に示します。濃度比が1000:1であっても、十分に分離、検出が可能でした。

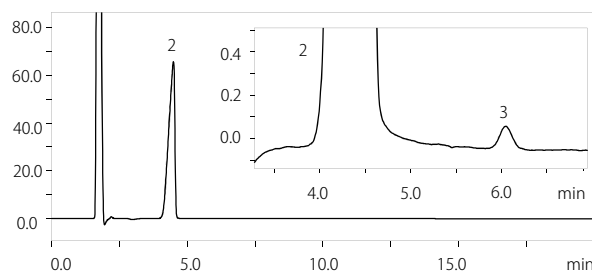


図 4 18-クラウン6-エーテル添加時のクロマトグラムとその拡大図

表 7 18-クラウン6-エーテル添加時の分析条件

Column	Shim-pack IC-C4 ¹ (150 mm×4.6 mm I.D., 7 μm)
Guard Column	Shim-pack IC-GC4 ² (8 mm×3 mm I.D., 7 μm)
Mobile phase	2.5 mmol/L Methanesulfonic Acid 5.0 mmol/L 18-Crown 6-ether
Flow rate	1.0 mL/min
Column temp.	40 °C
Injection volume	50 μL
Vial	Shimadzu Vial, LC, 4mL, Polypropylene ³
Detection	Conductivity Detector

■ まとめ

本稿では、ノンサプレッサ式イオンクロマトグラフによる、ASTM D6919-03に基づく飲料水中および排水中の陽イオン分析についてご紹介しました。

この手法では、ASTM D6919-03に示されている6種類の陽イオンについて、いずれも規格内の直線性と良好な再現性を得ることができました。

飲料水および排水の分析においては、夾雑成分との分離、添加回収率ともに良好な結果が得られました。

<参考文献>

1) ASTM D6919-03, Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, www.astm.org

Shim-packは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。