

US EPA 300 メソッドに準拠した 環境・水質分析

多くの国・地域において、環境水及び飲料水の潜在的な健康影響を最小にするために、フッ化物、塩化物、硝酸、亜硝酸及び硫酸イオンなどの一般的な無機陰イオンに対して、基準値が規定されています。

これらの無機陰イオンの定量では、サブレッサー方式のイオンクロマトグラフが一般的に用いられています。米国においては、Environmental Protection Agency (EPA、アメリカ合衆国環境保護庁) が Methods 300.0 および 300.1 にて、イオンクロマトグラフによる水中の無機陰イオンの分析法を規定しています。

陰イオン分析において、サブレッサーは分離時には必要不可欠な溶離液中のナトリウムイオンを検出前に水素イオン置換することで、感度の向上を図ります。

ここでは、島津製作所の新しい電気透析式サブレッサーを搭載したイオンクロマトグラフシステムである HIC-ESP を用い、EPA 300 に準拠した種々の水試料中の一般的な七つの無機陰イオンの定量を行いました。

H. Guo, M. Oshiro

■ 分析条件

図 1 に EPA 300 にて設定される陰イオン 7 種の混合標準試料 50 μ L を注入した結果を示します。表 1 に分析条件を示します。

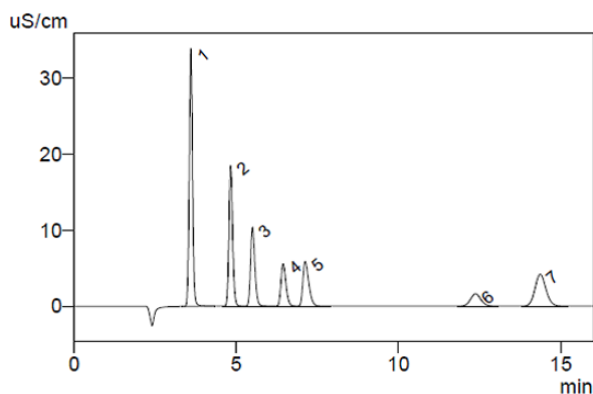


図 1 陰イオン混合標準試料のクロマトグラム
ピーク：1. F (5 mg/L)、2. Cl (5 mg/L)、3. NO₂ (5 mg/L)、4. Br (5 mg/L)、5. NO₃ (5 mg/L)、6. PO₄ (5 mg/L)、7. SO₄ (5 mg/L)

表 1 分析条件

Column	: Shim-pack™ IC-SA2 (250 mmL x 4.0 mmI.D.)
Mobile phase	: 1.8 mmol/L Sodium Carbonate 1.7 mmol/L Sodium Hydrogen Carbonate
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 50 μ L
Detection	: Electro conductivity detector

■ 直線性と検出限界

EPA 300 では分析メソッドとシステム性能を評価するために直線性、検出限界、回収率と再現性などを事前に確認する必要があります。

検出限界は Method 300 に記載された手順に従って、MDL (Method Detection Limit) 標準試料を調製し、7 回の連続分析を行い、(t)×(S)として算出しました。ここで、t は 99% 信頼水準に対する t 値 (t 検定における Student t 値、7 回連続分析で t=3.14)、S は 7 回連続分析の標準偏差を意味しています。

検量線範囲、直線性、MDL 標準濃度及び算出された MDL を表 2 に示します。図 2 にすべての陰イオンの検量線を示します。

表 2 直線検量域、直線性、MDL 規格、MDL

成分	検量線範囲 (mg/L)	相関係数 (r ²)	MDL 標準濃度 (μ g/L)	MDL (μ g/L)
F	0.05-20	0.9999	10	3.31
Cl	0.1-100	0.9992	5	2.05
NO ₂	0.05-20	0.9995	20	1.49
Br	0.05-20	0.9989	20	3.3
NO ₃	0.05-20	0.9991	20	2.69
PO ₄	0.05-20	0.9995	50	14.38
SO ₄	0.05-20	0.9992	20	3.63

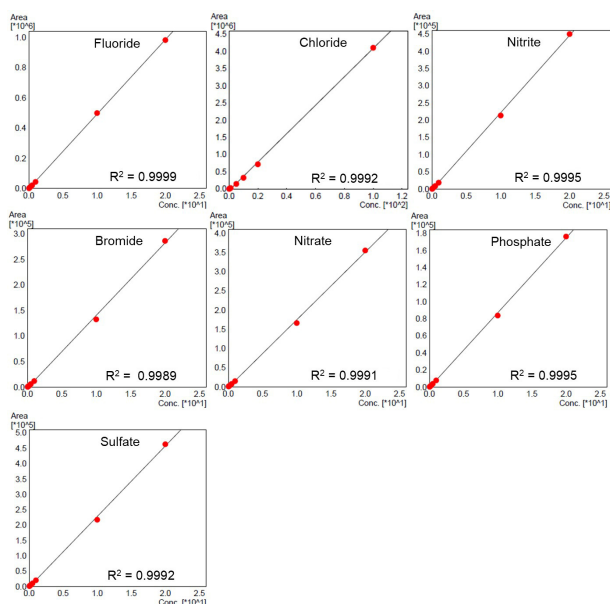


図 2 EPA Method 300 に含まれる陰イオン 7 成分の検量線

■再現性と正確さ

各イオン濃度 10 mg/L の混合標準試料を用いて保持時間とピーク面積値の再現性の確認を行いました。日間再現性も合わせて確認するため、4 日間の試験を行いました。

各日の 5 回の連続分析結果より、保持時間とピーク面積の再現性を確認しました。結果を表 3 に示します。試験期間中の保持時間及びピーク面積に関して優れた再現性を示しました。

表 3 保持時間及びピーク面積再現性 (日内/日間再現性)

成分	1 日目		4 日目	
	保持時間 (%RSD)	ピーク面積値 (%RSD)	保持時間 (%RSD)	ピーク面積値 (%RSD)
F	0.06	0.07	0.12	0.72
Cl	0.06	0.07	0.15	0.78
NO ₂	0.06	0.14	0.18	0.70
Br	0.07	0.24	0.20	0.75
NO ₃	0.08	0.20	0.22	0.97
PO ₄	0.15	0.25	0.24	0.64
SO ₄	0.13	0.18	0.30	0.63

正確さはブランク超純水 (DI) と水道水を各イオンに対して 2 mg/L 濃度で標準添加し評価を行いました。結果を表 4 に示します。種々の水試料から良好な回収率が得られました。

表 4 ブランク及び水道水の回収率

成分	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)	
		超純水	水道水
F	2.0	93.9	99.4
Cl	2.0	94.0	96.2
NO ₂	2.0	96.1	95.2
Br	2.0	97.1	91.2
NO ₃	2.0	98.0	106.0
PO ₄	2.0	98.4	103.0
SO ₄	2.0	98.3	92.6

■実サンプルの分析

3 種類の水試料のクロマトグラムを図 3 に、定量結果を表 5 に示します。

表 5 水試料中の陰イオン定量結果

成分	濃度 (mg/L)		
	ペットボトル水	ウォーターサーバー水	水道水
F	0.08	0.50	0.64
Cl	12.99	41.06	39.69
NO ₂	N.D.	0.25	N.D.
Br	0.27	0.39	0.36
NO ₃	2.66	8.93	8.87
PO ₄	N.D.	N.D.	N.D.
SO ₄	25.88	15.95	15.37

クロマトグラム中で 2.5 分付近に溶出する負のピークはウォーターディップと呼ばれ、注入するサンプル中の水に由来します。本条件では、保持の小さいフッ化物ピークとの分離が良好であり、精度良く定量することが可能です。

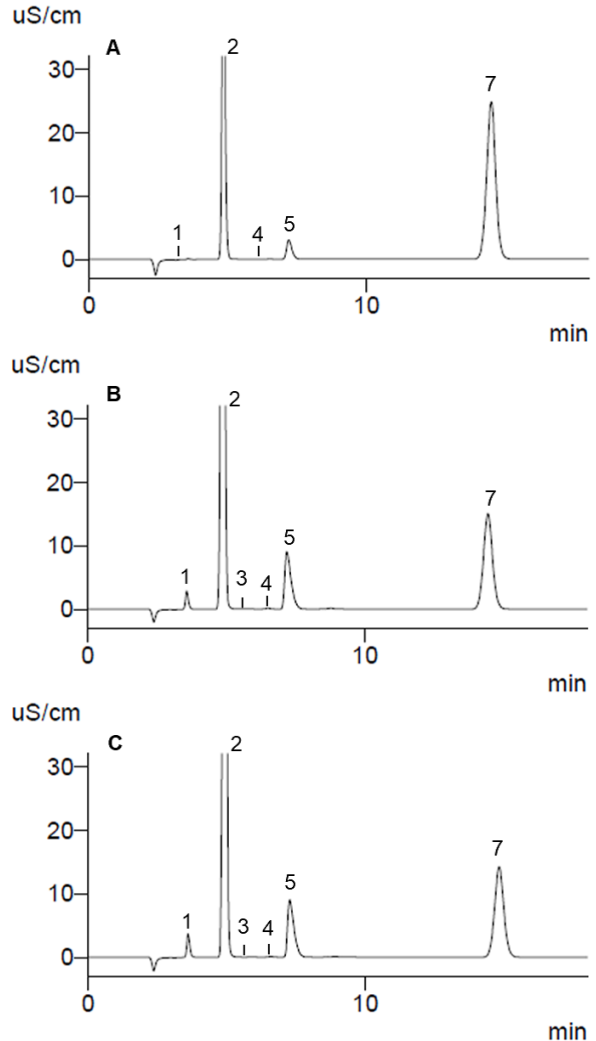


図 3 水試料のクロマトグラム
A. ペットボトル水、B. ウォーターサーバー水、C. 水道水
(ピーク: 1. F、2. Cl、3. NO₂、4. Br、5. NO₃、6. PO₄、7. SO₄)
*米国にてサンプルを入手、分析を実施

■まとめ

島津製作所イオンクロマトグラフ HIC-ESP を用いることで、高い感度と信頼性の高い EPA 300 に準拠した無機陰イオン分析を実施いただけます。

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。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2019 年 12 月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。