

陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフ HIC-ESP
を用いた水道水の分析

イオンクロマトグラフは溶液中のイオン成分の測定に広く使用されています。水道水質分析では「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（平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号、逐次改正、以下省令）」において複数の水質基準項目の測定にイオンクロマトグラフを使用することが定められています。

ここでは、令和 2 年 4 月 1 日施行・改正された上記省令に基づき、陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフ HIC-ESP を用いた水道水中の陰イオンを分析した例をご紹介します。

M. Oshiro

■ 陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフ HIC-ESP について

イオンクロマトグラフ HIC-ESP は新型陰イオン分析用サプレッサ ICDS™-40A を搭載しています。ICDS-40A はイオン交換膜を用いた電気透析式のサプレッサです。分析と並行してサプレッサの再生を行えるため、カートリッジ式のサプレッサに必要な分析/再生過程の切替えが不要です。これにより、分析サイクル時間の短縮とシンプルな流路構成の構築による操作性の向上が図れます。さらに、イオンクロマトグラフ HIC-ESP はスリムなカラムオープン CTO-40S を採用しており、従来よりもコンパクトな設置幅となり、ラボスペースの有効活用が可能です。



図 1 陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフ HIC-ESP

■ 標準溶液の分析

図 2 に水質基準項目に含まれる陰イオン 5 項目（F、Cl、NO₂、ClO₃、NO₃）の標準溶液 50 μL を注入した結果を示します。表 1 に分析条件を示します。

表 1 測定条件

Column	: Shim-pack™ IC-SA4*1 (150 mm×4.6 mm I.D., 3.5 μm)
Mobile phase	: 1.7 mmol/L Sodium Carbonate 5.0 mmol/L Sodium Hydrogen Carbonate
Flow rate	: 0.8 mL/min
Column temp.	: 50 °C
Injection volume	: 50 μL
Vial	: Shimadzu Vial, LC, 4 mL Polypropylene*2
Detection	: Conductivity Detector UV-VIS Detector at 210 nm

*1 P/N: 228-59500-91、*2 P/N: 228-31537-91

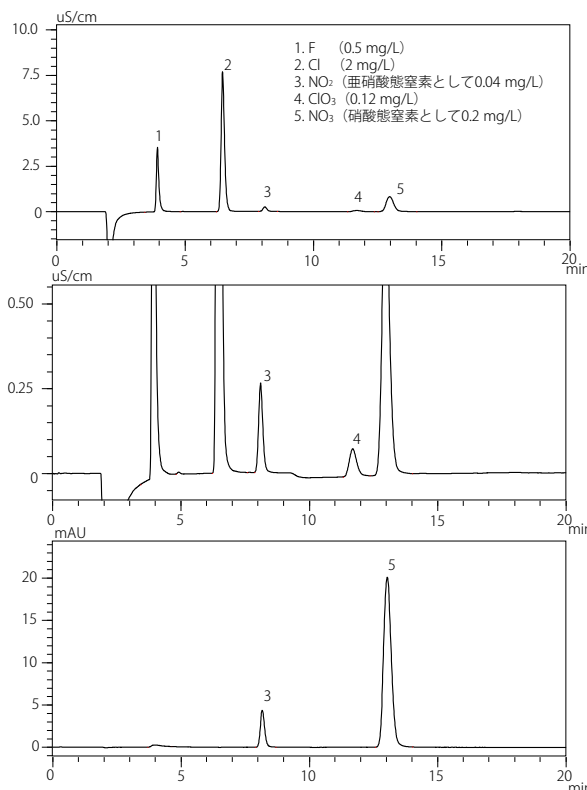


図 2 陰イオン標準溶液のクロマトグラム
(上段：電気伝導度検出器、中段：電気伝導度検出器（拡大）、
下段：UV-VIS 検出器)

■ 直線性及び再現性

水質基準項目に含まれる陰イオン 5 項目について、省令で定められている検量線の濃度範囲内における寄与率と、検量線の下限濃度を 6 回分析した際の保持時間、面積の相対標準偏差 (%RSD) について評価しました。分析条件は表 1 と同じです。これらの結果を表 2 に示します。なお、亜硝酸態窒素および硝酸態窒素はその選択性と UV 吸収を持つ特性から、UV-VIS 検出器をご使用いただくと検出が容易になります。

表 2 直線性および再現性

	検量線範囲 (mg/L)	寄与率	保持時間の %RSD	面積の %RSD
F	0.05-5	≥0.999	0.09	1.09
Cl	0.2-10	≥0.999	0.05	0.28
NO ₂ -N	0.004-0.4	≥0.999	0.06	1.61
NO ₂ -N (UV-VIS)		≥0.999	0.04	0.51
ClO ₃	0.06-1.2	≥0.999	0.05	3.34
NO ₃ -N	0.02-4	≥0.999	0.06	1.17
NO ₃ -N (UV-VIS)		≥0.999	0.05	0.17

■ 水道水の分析

図3に水道水を分析した結果を示します。

試料は亜硝酸態窒素を0.004 mg/Lになるよう添加した水道水を分析に供しました。この試料は省令に基づき、エチレンジアミン(50 mg/mL)を水道水1 Lにつき1 mL添加してあります。いずれの成分も基準値以下で、亜硝酸態窒素の回収率は97%と良好でした。

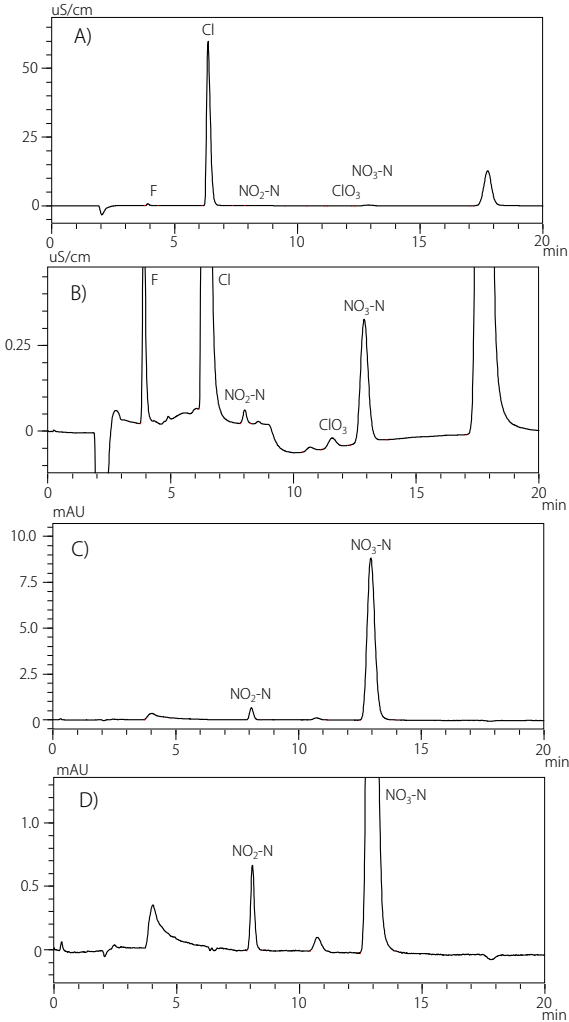


図3 水道水のクロマトグラム
(A: 電気伝導度検出器、B: 電気伝導度検出器(拡大)、
C: UV-VIS 検出器、D: UV-VIS 検出器(拡大))

■ 亜硝酸イオンと塩化物イオンの分離

亜硝酸態窒素は他の水質基準項目の対象イオンと比較して測定濃度が低く、直前に溶出する塩化物イオンの影響を受ける恐れがあります。図4に塩化物イオン濃度1-50 mg/Lを含む亜硝酸態窒素0.004 mg/Lを電気伝導度検出器とUV-VIS検出器で検出した結果を示します。表3に亜硝酸態窒素の回収率を示します。いずれの塩化物イオン濃度でも良好な回収率でした。より高濃度の塩化物イオンを含む分析の場合は、2成分間の分離が低下するため、塩化物イオンの影響を受けないUV-VIS検出器での検出を推奨します。

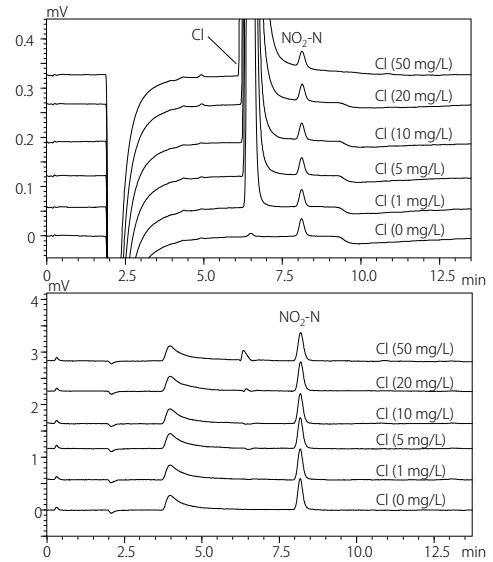


図4 亜硝酸態イオンに対する塩化物イオンの影響
(上段: 電気伝導度検出器、下段: UV-VIS 検出器)

表3 高濃度塩化物イオン中の亜硝酸態窒素0.004 mg/Lの回収率

Cl 濃度 (mg/L)	電気伝導度検出器での回収率 (%)	UV-VIS 検出器での回収率 (%)
1	97	101
5	100	99
10	93	97
20	98	97
50	95	98

■ 水道法改正に伴うチオ硫酸ナトリウムの使用

令和2年4月1日施行の水道法一部改正において、試料採水時の塩素除去剤の適応が拡大され、従来のエチレンジアミンに加えてチオ硫酸ナトリウム溶液の使用が可能になりました。図5に省令に基づき、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.3 w/v%)を水道水1 Lにつき1 mL添加した結果を示します。チオ硫酸イオンの保持は強く、保持時間は34分程度です。分析時間が長くなるため、従来通りエチレンジアミンの使用を推奨します。

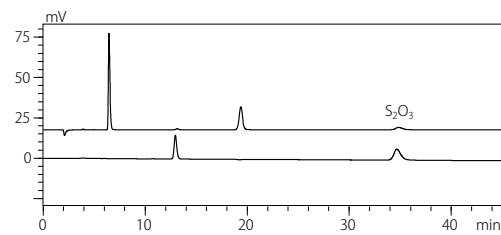


図5 チオ硫酸ナトリウム添加水道水のクロマトグラム
(上: 電気伝導度検出器、下: UV-VIS 検出器)

■ まとめ

陰イオン分析用サプレッションクロマトグラフHIC-ESPを用いて、省令に基づき水道水中の陰イオンを分析しました。本システムは水道法の分析も高い精度で分析を行うことが出来、またこれまでよりも分析サイクルの短縮を図ることが可能です。

ICDS および 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: 2020年6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。