

## EPA Method 300.1に準拠した水道水中の無機陰イオンの分析

姜 雨晶、山本 洋子、田邊 彩乃

### ユーザーベネフィット

- ◆ サプレッサイオンクロマトグラフ HIC-ESP を用いて、EPA Method 300.1に準拠した分析が可能です。
- ◆ 測定対象の10種の陰イオンを約22分で分析することができます。
- ◆ ICDS™-40Aは検出器からの廃液を再生液に再利用するため、環境に配慮した分析ができます。

### はじめに

多くの国では、環境水及び飲料水に対して基準値が設けられています。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 300.1<sup>1)</sup>(以下 EPA Method 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。

サプレッサイオンクロマトグラフは、溶解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。図1に、電気透析式サプレッサーを搭載した陰イオン分析用イオンクロマトグラフHIC-ESPの流路図を示します。

本稿では、HIC-ESPを用いたEPA Method 300.1に準拠した10種の無機陰イオンの分析例をご紹介します。

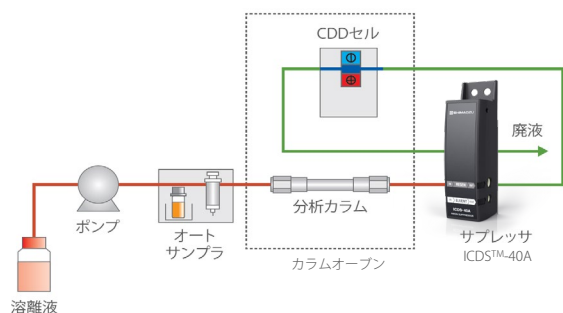


図1 陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフHIC-ESP 流路図

### EPA Method 300.1 について

EPA Method 300.1では10種の陰イオンが測定対象となります。一般的な陰イオン(Part A)と無機系消毒副生成物(Part B, 以下DBP)に分けられ、測定時の注入量が異なります。

Part A に記載される一般的な陰イオンは、フッ化物イオン(F)、塩化物イオン(Cl)、亜硝酸態窒素(NO<sub>2</sub>-N)、臭化物イオン(Br)、硝酸態窒素(NO<sub>3</sub>-N)、りん酸態りん(PO<sub>4</sub>-P)、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の7つが含まれます。Part B に記載されているDBPには、亜塩素酸イオン(ClO<sub>2</sub>)、臭素酸イオン(BrO<sub>3</sub>)、臭化物イオン(Br)、塩素酸イオン(ClO<sub>3</sub>)が含まれます。その中でもBr は、消毒副生成物前駆体としての重要な役割から、Part AとPart Bの両方に含まれます。

EPA Method 300.1 では、サロゲート溶液としてジクロロ酢酸(DCA)の添加が指定されており、全ての試料に最終濃度が1 mg/LとなるようDCAを添加しました。さらに、DBPの分解抑制のために、Part B 成分の測定時にはエチレンジアミン(EDA)を添加しました。

### 分析条件

表1 に分析条件を示します。

表1 分析条件

Column	: Shodex SI-52 4E (250 mm×4.0 mm I.D., 5 μm)
Guard column	: Shodex SI-92G (10 mm×4.6 mm I.D., 9 μm)
Mobile phase	: 5.4 mmol/L sodium carbonate
Flow rate	: 0.8 mL/min
Column temp.	: 45 °C
Injection volume	: 50 μL (Part A) : 200 μL (Part B)
Vial	: Shimadzu Vial, LC, 4 mL, Polypropylene <sup>1)</sup>
Detection	: Conductivity

\*1 P/N : 228-31537-91

### 標準試料の分析と検出限界

EPA Method 300.1 では、検出限界、直線性、回収率と再現性などを事前に確認する必要があります。

図1 に陰イオンPart Aの混合標準溶液50 μLを注入した結果を示します。図2 に陰イオンPart Bの混合標準溶液200 μLを注入した結果を示します。

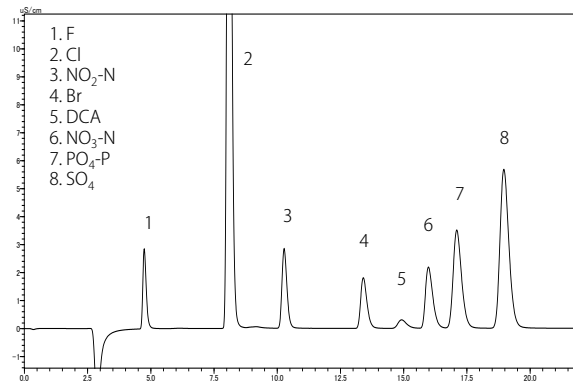


図1 Part A 標準溶液のクロマトグラム  
(1: 0.5 mg/L 2: 10 mg/L 3: 0.5 mg/L 4: 2 mg/L 5: 1 mg/L  
6: 0.5 mg/L 7: 2.5 mg/L 8: 5 mg/L)

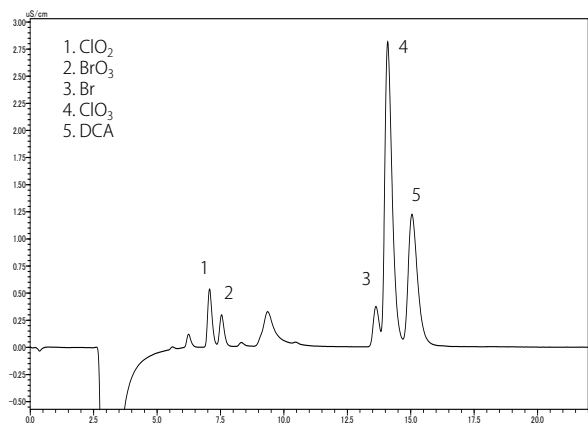


図2 Part B標準溶液のクロマトグラム  
(1, 2, 3: 100 µg/L 4, 5: 1000 µg/L)

検出限界(MDL: Method Detection Limit)は、EPA Method 300.1 に記載された手順に従ってMDL標準溶液を調製し、7回の連続分析を行い、(t) × (s)として算出しました。計算式を表2に示します。

MDLの分析結果を図3 (Part A)および図4 (Part B)に示します。検量線範囲、相対感度係数RRF(Relative Response Factor:各標準溶液の濃度とピーク面積の比の相対標準偏差)、MDL標準濃度および算出されたMDLを表3 (Part A)と表4 (Part B)に示します。

表2 7回連続分析の検出下限計算式

$$MDL=(t) \times (s)$$

t=Student's t value for n-1 degrees of freedom at the 99% confidence level; t = 3.143 for six degrees of freedom  
s = standard deviation of the replicate analyses

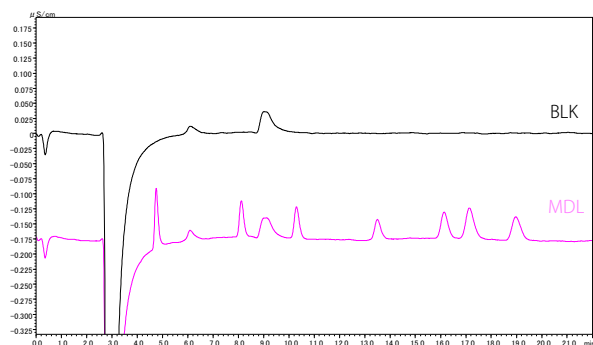


図3 ブランク(超純水)とMDL標準溶液の分析結果(Part A)

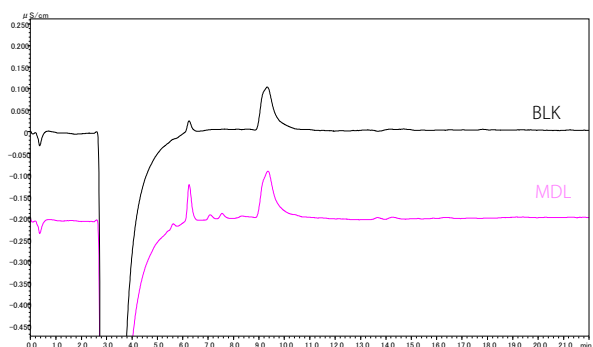


図4 ブランク(超純水)とMDL標準溶液の分析結果(Part B)

表3 Part Aの各陰イオンの保持時間、検量線範囲、RRF、MDL標準濃度、MDL値

陰イオン	保持時間 (min)	検量線		MDL計算	
		検量線範囲 (mg/L)	RRF (%)	MDL標準濃度 (mg/L)	MDL (mg/L)
F	4.72	0.01 - 1	1.22	0.02	0.0008
Cl	8.11	0.2 - 20	6.10	0.02	0.0025
NO <sub>2</sub> -N	10.29	0.01 - 1	5.02	0.01	0.0012
Br	13.49	0.04 - 4	1.25	0.04	0.0009
DCA	14.97	---	---	---	---
NO <sub>3</sub> -N	16.11	0.01 - 1	2.73	0.01	0.0018
PO <sub>4</sub> -P	17.13	0.05 - 5	2.34	0.04	0.0048
SO <sub>4</sub>	18.98	0.1 - 10	2.04	0.04	0.0041

表4 Part Bの各陰イオンの保持時間、検量線範囲、RRF、MDL標準濃度、MDL値

陰イオン	保持時間 (min)	検量線		MDL計算	
		検量線範囲 (µg/L)	RRF (%)	MDL標準濃度 (µg/L)	MDL (µg/L)
ClO <sub>2</sub>	7.07	2 - 200	2.18	2	0.530
BrO <sub>3</sub>	7.54	2 - 200	9.15	2	0.643
Br	13.67	2 - 200	8.03	2	0.980
ClO <sub>3</sub>	14.27	20 - 2000	7.61	2	1.33
DCA	15.05	---	---	---	---

## ■ 水道水の分析例

EPA Method 300.1 に記載された手順で水道水を7回分析を行いました。水道水の前処理としてPart AとPart B共に、100 mLの試料に対してDCAを0.2 mL添加しました。Part BはさらにEDAを0.05 mL添加しました。

水道水の定量結果を表5に、クロマトグラムを図5 (Part A)と図6 (Part B)に示します。

表5 水道水中の陰イオン定量結果 (Part A)

陰イオン (Part A)	測定濃度 (mg/L)	繰り返し回数	%RSD
F	0.0074	7	1.69
Cl	16.6	7	1.57
NO <sub>2</sub> -N	<MDL	7	---
Br	0.027	7	2.02
NO <sub>3</sub> -N	0.108	7	1.89
PO <sub>4</sub> -P	<MDL	7	---
SO <sub>4</sub>	11.6	7	1.28
陰イオン (Part B)	測定濃度 (µg/L)	繰り返し回数	%RSD
ClO <sub>2</sub>	<MDL	7	---
BrO <sub>3</sub>	<MDL	7	---
Br	26.1	7	1.53
ClO <sub>3</sub>	38.0	7	1.41

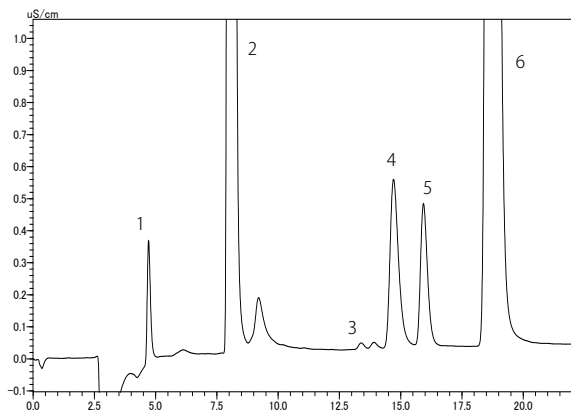


図5 水道水のクロマトグラム (Part A)  
(ピーク：1. F、2. Cl、3. Br、4. DCA、5. NO<sub>3</sub>-N、6. SO<sub>4</sub>)

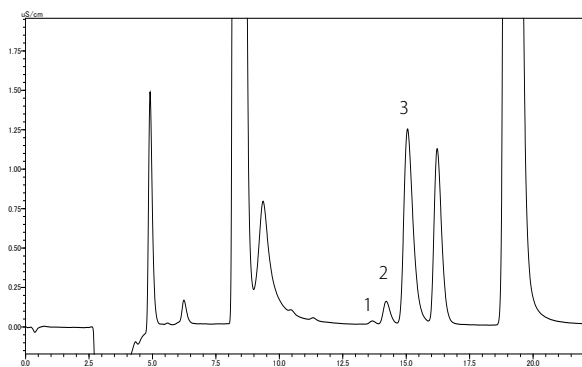


図6 水道水のクロマトグラム (Part B)  
(ピーク：1. Br、2. ClO<sub>3</sub>、3. DCA)

表7 水道水の添加回収率 (7回の平均値)

陰イオン (Part A)	添加濃度 (mg/L)	添加試料濃度 (mg/L)	添加回収率 (%)	%RSD
F	0.07	0.143	99.0	1.10
Cl	6.0	23.0	107.5	1.06
NO <sub>2</sub> -N	0.03	0.033	109.6	1.28
Br	0.05	0.078	101.6	1.63
NO <sub>3</sub> -N	0.1	0.205	96.4	1.52
PO <sub>4</sub> -P	0.15	0.150	99.7	2.56
SO <sub>4</sub>	4.0	15.3	91.2	0.90
DCA	1.0	1.06	106.1	1.58
陰イオン (Part B)	添加濃度 (µg/L)	添加試料濃度 (µg/L)	添加回収率 (%)	%RSD
ClO <sub>2</sub>	6	5.61	93.5	0.17
BrO <sub>3</sub>	2	2.05	102.7	0.11
Br	6	31.6	92.2	0.23
ClO <sub>3</sub>	60	92.7	91.1	0.71
DCA	1000	999.6	99.7	1.44

## ■まとめ

島津製作所イオンクロマトグラフHIC-ESP を用いて、EPA Method 300.1 に準拠した無機陰イオン分析についてご紹介しました。また、分析の高速化により、カラム標準条件に比べて使用する溶媒量の削減も期待できます。

## ■添加回収率

添加回収試験は、水道水に対して各イオンの標準溶液を添加し、評価を行いました。

添加回収率は、EPA Method 300.1に従って計算しました。計算式を表6 に示します。試験は7回行い、それぞれの分析結果から得られた添加回収率の平均値を表7 にまとめました。いずれの成分も良好な回収率が得られました。

表6 添加回収率の計算式

$$R = \frac{C_F - C}{F} \times 100$$

R = percent recovery  
CF = fortified sample concentration  
C = sample background concentration  
F = concentration equivalent added to sample

### <参考文献>

1) EPA Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography Revision 1.0

ICDSは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。