

水質基準に準拠したイオンクロマトグラフ- ポストカラム吸光光度法による臭素酸の分析

安藤 恵美子¹、釣 沙也香²

¹ 株式会社島津製作所、² 株式会社島津テクノリサーチ

ユーザーベネフィット

- ◆ 送液安定性と耐性に優れたメタルフリーポンプLC-40iが、良好な分析再現性に貢献します。
- ◆ 独自のポストカラム反応技術と高感度UV-VIS検出器により、 $\mu\text{g/L}$ 以下の高感度検出が可能です。
- ◆ 水道水質基準の検査方法に準拠し、要求される再現性や定量精度を満たした分析が可能です。

はじめに

臭素酸は上水処理でオゾン処理や次亜塩素酸処理を行う場合に消毒副生成物として発生します。発がん性物質であること、水道水から高濃度で検出される可能性があることから、水質基準項目に指定されています。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、平成16年4月1日施行〕（以下、告示法）では、イオンクロマトグラフ-ポストカラム法が検査方法に収載されており、検査を行う水道事業者に対しては検査方法について妥当性評価を行うことが求められています。

本稿では、送液安定性に優れたLC-40iを反応液の送液ポンプに用いた図1に示すNexera臭素酸分析システムにて、水道水中臭素酸を妥当性評価ガイドラインに従って分析した例をご紹介します。



- 装置構成
- ① DGU-405
 - ② LC-40D
 - ③ LC-40D
 - ④ LC-40i
 - ⑤ CBM-40
 - ⑥ SPD-40
 - ⑦ SIL-40C
 - ⑧ CTO-40C

図1 Nexera™ 臭素酸分析システム

水道水質検査方法の 妥当性評価ガイドライン¹⁾

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインは、水質検査機関の標準作業書に示される検査方法の妥当性を評価するための手順を示したガイドラインです（平成24年9月6日厚生労働省通知）。検査方法導入時や検査方法の一部を変更する場合に実施します。今回は、ガイドラインで要求されている以下の項目について評価を行いました。

（検量線の評価）

- ・真度
各標準試料の平均値が調製濃度の80~120%。
- ・精度
各濃度の定量値の相対標準偏差（RSD）が10%以下。

（添加試料の評価）

臭素酸0.001 mg/Lを水道水に添加して試験し以下の項目を確認します。

- ・真度
試料5個の平均値が添加試料濃度の70~130%。
- ・併行精度
複数試料の併行精度（RSD）が10%以下。

表1 分析条件

<Separation>	
Column	: Shim-pack™ IC-Bromate ^{*1} (150 mm × 4.0 mm I.D., 9 μm)
Guard column	: Shim-pack IC-Bromate(G) ^{*2} (10 mm × 4.6 mm I.D., 9 μm)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Mobile Phase	: 12 mmol/L NaHCO ₃ 、0.6 mmol/L Na ₂ CO ₃
Column Temp.	: 40 °C
Injection Vol.	: 200 μL (PP/バイアル)
<Post-column reaction>	
First reaction	
Reagent	: 1.2 mmol/L NaNO ₂
Flow Rate	: 0.2 mL/min
Reaction Temp.	: 40 °C
Second reaction	
Reagent	: 1.0 mmol/L H ₂ SO ₄ containing 1.5 mmol/L KBr
Flow Rate	: 0.4 mL/min
Reaction Temp.	: 40 °C
Detection	: SPD-40 at 268 nm (イナートセル ^{*3})

*1 P/N:228-46884-91, *2 P/N:228-46884-93, *3 P/N 228-64728-42

分析方法

Nexera臭素酸分析システムでは亜硝酸ナトリウム溶液を用いた2段階での誘導体化法を採用しています。カラムに導入された臭素酸イオンはイオン交換モードで分離され、第一反応で亜硝酸ナトリウム、第二反応で臭化カリウム/硫酸溶液を加えて三臭素イオンを生成します。亜硝酸ナトリウムは生成した三臭化イオンの可逆性を抑制する働きをし直線性や感度の向上に寄与しています。検出は波長268 nmで行います。分析条件を表1に、流路を図2に示します。

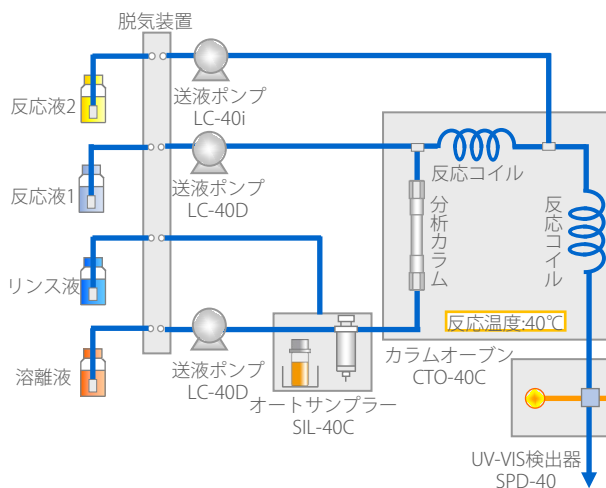


図2 流路図

■ 検量線の真度、精度

検量線の濃度範囲は下限を0.0005 mg/L、上限を0.02 mg/Lとし5点検量線を作成しました。同一日に3回繰り返し分析を行い、全ての測定データを用いて検量線を作成しました。図3に検量線を示します。寄与率は0.999以上と良好でした。

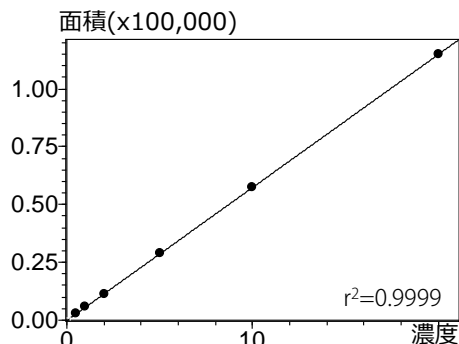


図3 0.0005~0.02 mg/L検量線 (3回繰り返し)

各標準試料溶液 (n=3) の分析結果を用いて真度^{*4}と精度^{*5}を求めました。いずれの濃度についても下記に示す基準値以内となりました。

規格：真度80~120%、精度10%以下

表2 検量線標準試料の定量結果と真度、精度

調製濃度 (mg/L)	濃度 (μg/L)			真度 (%)	精度 (%RSD)
	1	2	3		
0.0005	0.00050	0.00049	0.00050	99	1.8
0.001	0.00103	0.00101	0.00101	102	1.2
0.002	0.00198	0.00194	0.00197	98	1.0
0.005	0.00506	0.00502	0.00499	100	0.7
0.01	0.00999	0.00101	0.00996	100	0.6
0.02	0.00199	0.00199	0.00201	100	0.4

^{*4} 真度 (%) = 定量値の平均/調製濃度 × 100

^{*5} 併行精度 (%RSD) = 定量値の標準偏差/定量値の平均 × 100

■ 添加試料 真度、精度

水道水に0.001 mg/Lとなるように臭素酸を添加して5個の添加試料を調製しました。図4に水道水と0.001 mg/L添加試料のクロマトグラムを示します。

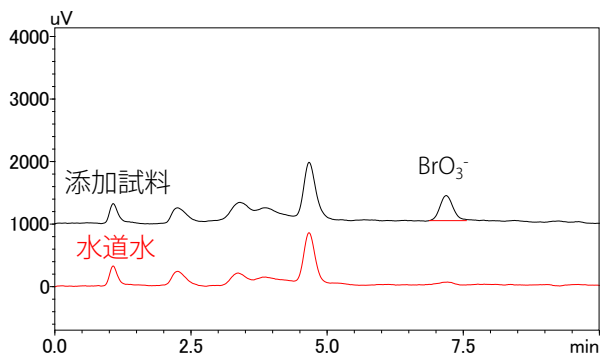


図4 水道水と0.001 mg/L添加試料のクロマトグラム

添加試料5個を分析し定量結果を用いて真度^{*6}と併行精度^{*7}を求めました。下記に示す基準値以内となりました。

規格：真度70~130%、併行精度10%以下

表3 添加試料の定量結果と真度、精度

濃度 (mg/L)					真度 (%)	併行精度 (%RSD)
1	2	3	4	5		
0.00105	0.00101	0.00103	0.00103	0.00106	104	1.7

^{*6} 真度 (%) = 定量値の平均/添加濃度 × 100

^{*7} 併行精度 (%RSD) = 定量値の標準偏差/定量値の平均 × 100

■ Nexera臭素酸分析システムの再現性

上記添加試料での併行精度の結果は、添加量のばらつきによる誤差が含まれています。ここではシステムの再現性を確認する目的で、同一バイアルから繰り返し分析を行いました。試料は超純水に臭素酸0.001 mg/Lとなるように添加したものをしました。保持時間、面積ともに良好な再現性を示しました。

表4 保持時間、面積再現性 (同一バイアルより採取)

分析回数	1	2	3	4	5	%RSD
保持時間	7.18	7.17	7.17	7.16	7.16	0.10
面積	6476	6794	6448	6554	6342	2.6

■ まとめ

ガイドラインに従って同一日での妥当性評価を行い、良好な結果を得ることができました。LC-40iを用いたNexera臭素酸分析システムは、告示法の要求を満たした分析が可能であり、正確で安定した分析に貢献します。

■ シアン臭素酸切替分析システムについて

臭素酸とともに水質基準項目に指定されているシアン化物イオン及び塩化シアンも、イオンクロマトグラフ-ポストカラム法が検査方法として告示法に収載されています。シアン臭素酸分析切替システムでは、分析流路の繋ぎ変えと流路洗浄によって、1台で2種類の分析が可能です。

第2反応液の送液に使用するLC-40iは、直列ダブルプランジャー方式を採用し、硫酸に対して耐食性をもつメタルフリーポンプでありながらも脈動を抑えた安定送液能から、良好な保持時間再現性のデータを得ることができます。



図5 Nexera™ シアン臭素酸切替分析システム

<参考文献>

- 1) 水道水質検査妥当性評価ガイドラインの詳細については厚生労働省の下記サイトをご覧ください。
https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618_2.pdf

NexeraおよびShim-pack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。