

カラムスプリッター-パラレル検出による 一般陰イオンと臭素酸同時分析手法

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

カラムスプリッター-パラレル検出、ポストカラム発色法、水道水質基準、臭素酸同時分析

概要

水道水質基準は水道法第4条により定められ、水質基準、水質管理目標設定項目、要検討項目と水質維持を目的とした段階目標が設定されています。一般的な陰陽イオン種、消毒副生成物イオン種、毒性イオン種などを測定します。表1に項目と検査法をまとめました。イオン種成分の測定にはイオンクロマトグラフを用いています。

ポストカラム発色法 (PC) はカラム分離後に、吸光度を持たないイオン種を発色試薬と反応させて吸光度を持つ化合物へ反応させて検出する手法です。

イオンクロマトグラフ法で一般的に用いる検出器は電気伝導度 (CD) です。この検出器は非破壊検出なので、吸光度検出器 (UV) またはポストカラム (PC) システムを接続することにより、いくつもの検出情報が得られます。一般的な陰イオン類と臭素酸は陰イオン交換カラムで分離できます。そこで、カラム分離後 CD 検出と PC を接続することにより、陰イオン類と臭素酸を一度の注入で同時に分析できます。従来法はカラム-CD-PCと接続し、陰イオン類を測定後、臭素酸をポストカラム発色法で測定する「直列式同時分析手法」が用いられてきました (図1)。この直列式システム構成は、カラム-サプレッサー-CD-PCシステムとなり、サプレッサーに加わる圧力が高く、ノイズの原因にもなります。電解型サプレッサーではさらにその傾向が高く、ケミカルサプレッサーの使用が推奨されています。

表1：分析項目と基準濃度

項目	基準		検査方法
フッ素	0.8 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、イオン電極法、吸光光度法
塩素	200 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、電流滴定法
亜塩素酸/二酸化塩素	0.6 mg/L 以下	水質管理目標設定項目	イオンクロマトグラフ法、滴定法、DPD法
塩素酸	0.6 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法
亜硝酸態窒素	0.04 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、吸光光度法
硝酸態窒素 および亜硝酸態窒素	10 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、吸光光度法
過塩素酸	0.025 mg/L 以下	要検討項目	(イオンクロマトグラフ-質量分析計)
臭素酸	0.01 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法
シアン化物イオン および塩化シアン	0.01 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法、 フローインジェクション吸光光度法
ナトリウム	200 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、ICP発光、ICP-MS、原子吸光光度法
マグネシウム カルシウム (硬度)	300 mg/L 以下	水質基準	イオンクロマトグラフ法、ICP発光、ICP-MS、原子吸光光度法、滴定法

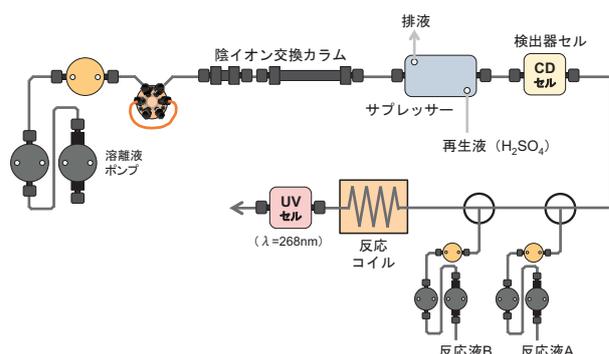


図1：直列式システムの配管図

今回ご紹介するスプリット式システムでは、カラム分離後の溶出液を二流路に分けて、サブレッサー電気伝導度検出、ポストカラム吸光光度検出と完全に二分しています(図2)。このように二流路に分岐することで、サブレッサーへの負荷を最小限にでき、亜硝酸態窒素の測定をする場合はさらに吸光光度検出器を取りつけて分析することができます。

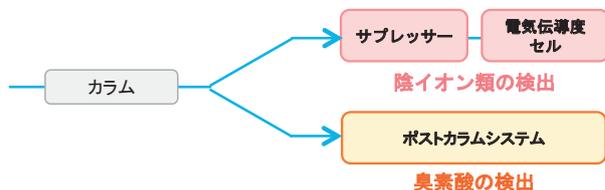


図2：カラムスプリット-パラレル検出システム概略図

装置構成と測定条件

図3にカラムスプリット-パラレル検出システムの配管図を示します。カラム分離後に溶出液を分けるT字コネクタを取り付け、流路を分岐します。T字コネクタの後、すべての配管を含めた圧力が等しくなるように圧力調整用チューブを取りつけて、圧力バランスを調整します。一度調整するとほぼ背圧は固定化でき、日々の装置立ち上げのたびに再調整することなく分析を行えます。分岐後の流量比は1:1に調整しました。表2に分析条件を示します。亜硝酸態窒素の測定には電気伝導度検出と吸光光度検出を併用しました。

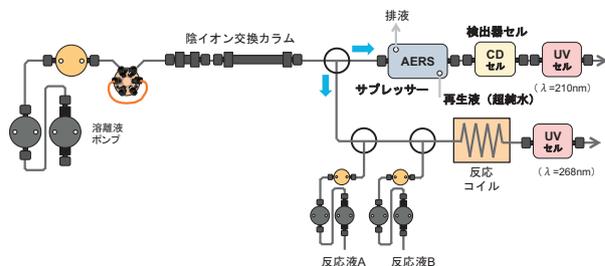


図3：カラムスプリット-パラレル検出システムの配管図

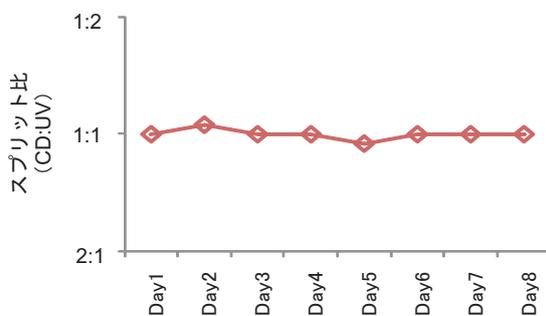


図4：スプリット比の変化

日間再現性の確認

装置を構築後、毎回装置を完全に停止して再度立ち上げ、スプリット後の流量を確認しました。装置を立ち上げてから、ポストカラムシステム、カラム恒温槽の温度が安定する1時間後の流量を確認しました。

図4にスプリット比の変化を示します。同じ疑似水道水を毎回分析して、感度の変化がないかを確認しました。スプリット比は安定していて、ほとんど変動しないことがわかります。表3に測定濃度と面積値の相対標準偏差 (RSD) を示します。装置の停止、稼働を繰り返しても感度はほとんど変わることがなく安定していることがわかります。図5に異なる試験日のクロマトグラムを重ねて表示しています。各試験日を通じてピーク形状、保持時間などの変化もないことがわかります。

表2：分析条件

装置	Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000 ⁺
カラム	Thermo Scientific Dionex IonPac™ AG22、4X50 mm / AS22.4X250 mm
溶離液	4.5 mmol/L Na ₂ CO ₃ / 1.4 mmol/L NaHCO ₃
流量	1.5 mL/min
カラム温度	30 °C
コンパートメント温度	20 °C
スプリット比	1:1
サブレッサー	Thermo Scientific Dionex AERS™-500.4 mm、エクスターナルモード、20 mA*
検出1	電気伝導度検出器 (セル温度35 °C)
検出2	吸光光度検出器、測定波長210 nm
PCシステム	PCM-520
反応液1	1.2 mmol/L NaNO ₂
反応液1流量	0.2 mL/min
反応液2	1.5 mol/L KBr / 1 mol/L H ₂ SO ₄
反応液2流量	0.4 mL/min
反応液2反応コイル	Φ0.5 mm x 2.0 m、40 °C
検出3	吸光光度検出器、測定波長268 nm
導入量	250 μL

* サブレッサーへ供給する電流値は溶離液濃度、流量より自動計算すると40 mAになります。流路分岐によりDionex AERS-500へ流れる溶離液量は半減するため、供給する電流量も半分の20 mAにする必要があります。

表3：日間再現性確認結果 (n=8)

項目	電気伝導度					
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ -N	ClO ₃ ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻
測定濃度 (mg/L)	0.08	20	0.004	0.06	5	20
RSD (%)	1.81	1.15	4.35	1.97	1.14	1.08
項目	UV1		UV2			
	NO ₂ -N	NO ₃ -N	BrO ₃ ⁻			
測定濃度 (mg/L)	0.004	5	0.001			
RSD (%)	1.54	0.94	6.85			

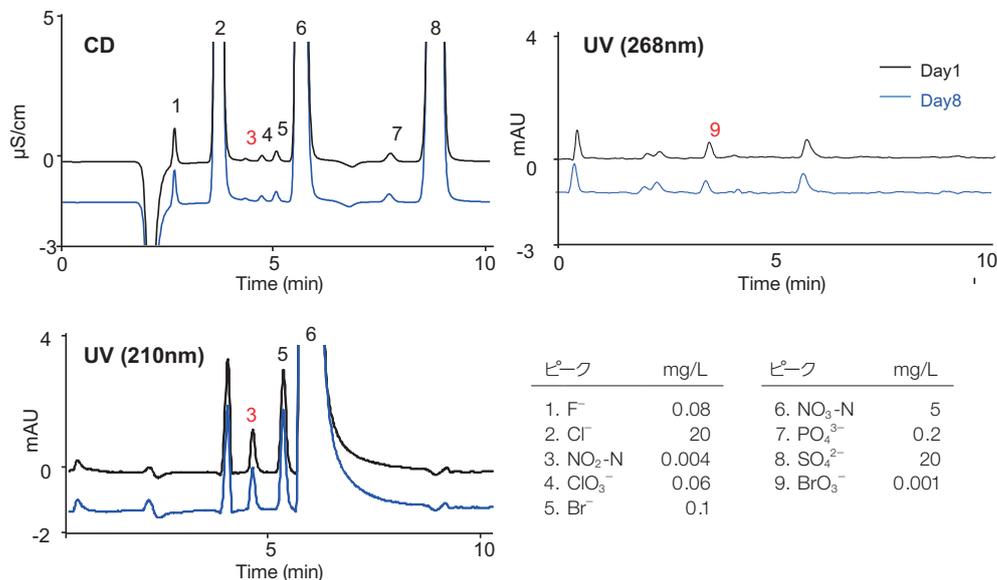


図5：異なる試験日のクロマトグラム

左上：電気伝導度検出、左下：吸光度検出（210 nm）、右上：PC吸光度検出（268 nm）

結果

疑似水道水での検討結果

図6に疑似水道水のクロマトグラムを示します。一般的に分離が不十分で隣り合うピークとの濃度差が大きい場合は、低濃度成分の定量値に影響がみられることがあります。水道水の分析では、塩化物イオンの濃度に対し亜硝酸態窒素の濃度が低いため、その定量値に若干影響がみられます。亜硝酸態窒素は電気伝導度検出だけで定量可能ですが、吸光度検出器を併用することで、分析精度の向上が期待できます。図6のCDとUV（210 nm）のクロマトグラムでも明らかに分析精度の向上が見られます。表4に測定濃度と定量値の相対標準偏差をまとめました。濃度の低い亜硝酸態窒素でも相対標準偏差は2%以下、ポストカラム法の臭素酸でも5%以下と良好な再現性を得られました。

表4：疑似水道水の再現性確認結果（n=10）

項目	電気伝導度					
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ -N	ClO ₃ ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻
測定濃度(mg/L)	0.08	20	0.004	0.06	5	20
RSD(%)	0.61	0.10	1.08	0.73	0.29	0.17

項目	UV1		UV2
	NO ₂ -N	NO ₃ -N	BrO ₃ ⁻
測定濃度(mg/L)	0.004	5	0.001
RSD(%)	0.96	0.13	4.15

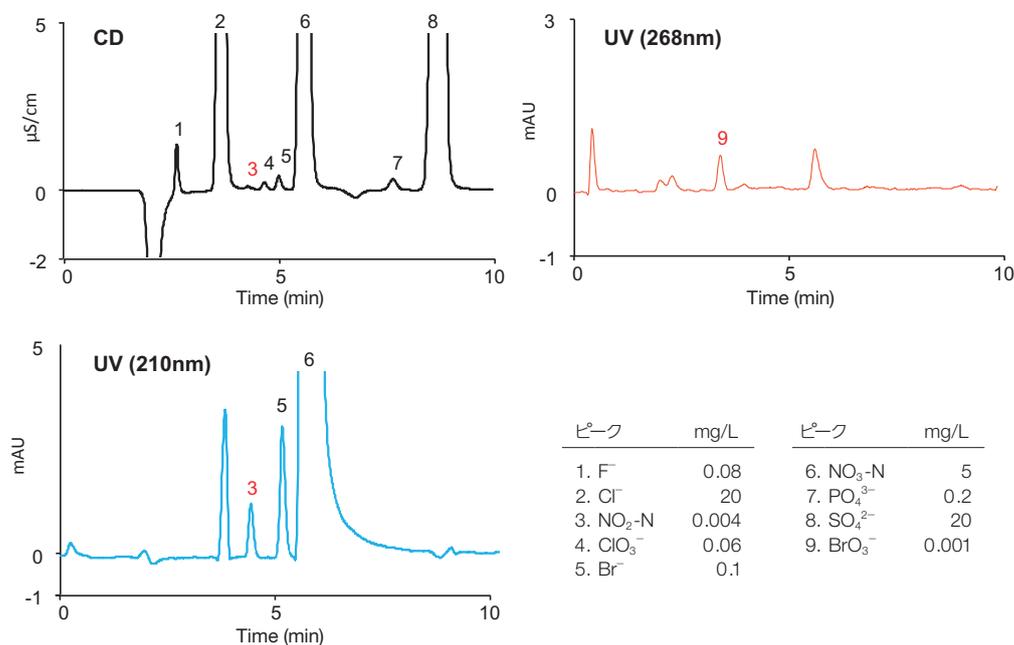


図6：疑似水道水のクロマトグラム

左上：電気伝導度検出、左下：吸光度検出（210 nm）、右上：PC吸光度検出（268 nm）

実試料測定結果

水質試験法の規定前処理に基づくエチレンジアミンを添加して測定を行いました。低濃度基準値成分を添加して、その回収率と繰り返し再現性の確認実験を実施しました。表5に添加濃度と回収率を示します。いずれのイオン種成分も回収率は100%±5%以内と良好な結果を得ています。

表5：水道水への添加濃度と回収率

項目	F ⁻	NO ₂ -N	ClO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻
	CD	UV(210 nm)	CD	UV(268 nm)
添加濃度 (mg/L)	0.08	0.004	0.06	0.001
回収率 (%)	98.0	97.9	98.6	101.3

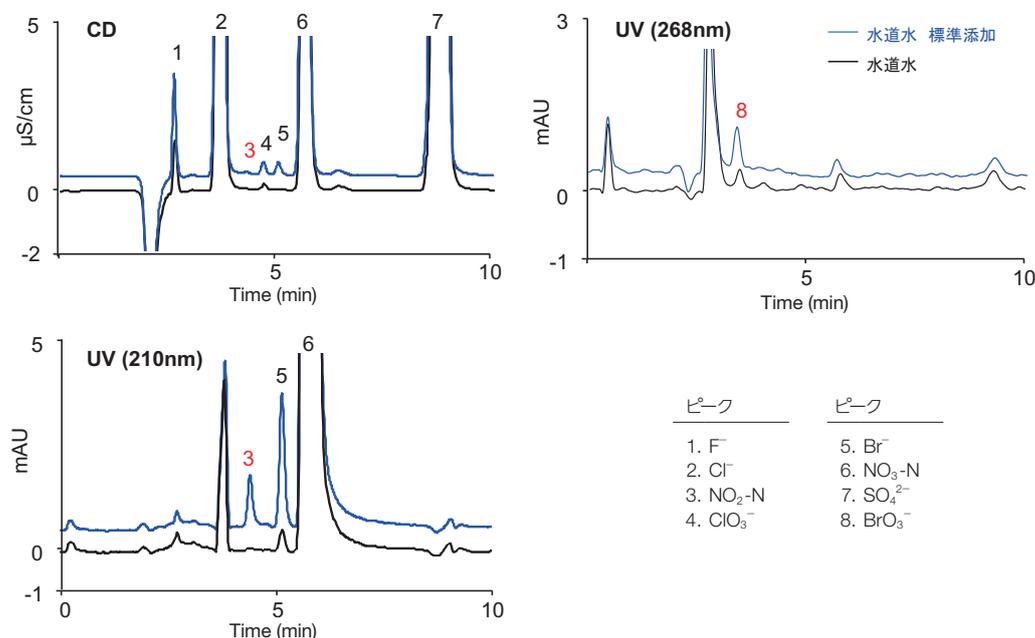


図7：水道水のクロマトグラム

左上：電気伝導度検出、左下：吸光光度検出 (210 nm)、右上：PC吸光光度検出 (268 nm)

まとめ

カラムスプリット-パラレル検出法では、陰イオン類とポストカラム検出の臭素酸の同時分析で問題となっていたサブプレッサーの背圧影響、亜硝酸態窒素測定のためのUV検出を追加することも容易に設定できる事が確認できました。本方法は、日間再現も問題なく定常的に分析を行えます。

©2015 Thermo Fisher Scientific K.K. 無断複写・転載を禁じます。

ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標、登録商標です。
ここに記載されている内容は、予告なく変更することがあります。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
分析機器に関するお問い合わせはこちら

IC035_A1506S0

TEL 0120-753-670 FAX 0120-753-671
〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9

E-mail: Analyze.jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.jp

Thermo
SCIENTIFIC

A Thermo Fisher Scientific Brand