

# イオンクロマトグラフィーによる、飲料水中の フッ素イオン、塩素イオン、亜硝酸イオン、硝 酸イオンの同時定量

中山 和好 菊池 幸子 小室 芳洵

Simultaneous Determination of Fluoride Ion, Chloride Ion, Nitrite Ion,  
and Nitrate Ion in Drinking Water by Ion Chromatography.

Kazuyoshi NAKAYAMA, Sachiko KIKUCHI and Yoshinobu KOMURO

## I はじめに

イオンクロマトグラフィーを使用することによる、溶液中の各種イオンの測定は、同時定量が可能であり、分析時間、操作面において、非常に有用な方法である。現在では、環境、食品、生体試料の分析にと、多方面に利用されつつある。

今回著者らは、飲料水について厚生省令（昭和53年、第56号）で定められている水質基準項目のうち、フッ素イオン、塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンについて、イオンクロマトグラフィーでの同時測定を試みた。飲料水への応用はすでに堀<sup>1)</sup>らが報告しているが、次の様な問題点を指摘している。飲料水においては、塩素イオンの様な高濃度成分と、亜硝酸イオン、硝酸イオンの様な低濃度成分が混在している事が多い。そのため塩素イオンと亜硝酸イオンの隣接したピークでは、妨害を受け易いとしている。更に、検出器として、導電率検出器にUV計を加える事で、分析が可能であるとしている。著者らは、イオンクロマトグラフィーに用いる溶離液の組成を変え、各イオンの分離の最適条件を求め、測定を試み、若干の知見を得たのでここに報告する。

## II 実験

### 1. 装置及び試薬

イオンクロマトグラフ：横河北辰電機モデルIC100  
オートサンプラー：協和精密KMT型  
分光光度計：日立200-20型  
pH計：堀場M-8型

試薬はすべて特級試薬を用い、イオンクロマトグラフィー用の、フッ素イオン、塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの各標準液には、ナトリウム塩を用い、500, 1000, 1500, 3000mg/ml 溶液調製後、適宜希釈した。

### 2. 方法

実験は、標準液を用い、溶離液の組成を変化させた時の、各イオンの保持時間を求め、測定最適条件を検討した。次に、亜硝酸イオンに対する塩素イオンの妨害を見るため、亜硝酸イオンの溶液に塩素イオンを添加した時の回収量を見た。更に現行法（前記厚生省令）と比較するため、塩素イオン、硝酸イオンについては、実際に飲料水を測定した。フッ素イオン、亜硝酸イオンについては、適当な濃度のイオンを含む試料が無く、飲料水に標準液を添加し回収量を求めた。

## III 結果と考察

### 1. 溶離液の選択

溶離液の種類としては、主に炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウムが用いられ、他に炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム等が用いられる。溶離液の違いによる、各イオンの保持時間の検討は、一部報告されているが<sup>2),3)</sup>、塩素イオンと亜硝酸イオンの分離は、炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウムが良好である。<sup>3)</sup>そこで、炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウムの組成の違いによる各イオンと、飲料水中に含まれる可能性があり、イオンクロマトグラフィーで検出される、臭素イオン、リン酸イオン、硫酸イオンの保持時間を検討した。

実験の測定条件は表-1のとおりである。結果を図-1に示した。溶離液の組成は、図の様に調製した。結果は、全体的に、2mM炭酸ナトリウムを用いた方が、4

表 1. 測定条件

溶離液流量	2ml/min	
除去液流量	0.05Mドデシルベンゼンスルホン酸	
注入量	100 $\mu$ l	4ml/min
陰イオン用プレカラム	4.6 $\phi$ ×50mm	
陰イオン用分離カラム	4.6 $\phi$ ×250mm	
導電率レンジ	30 $\mu$ S	

mM炭酸ナトリウムの場合より保持時間が長かった。また、水酸化ナトリウムの添加量の増加と共にPHが上昇し、保持時間が短くなる傾向にあったが、リン酸イオンのみ異った。これは、pHが上昇することにより、リン酸イオンの形態が変化し、このような挙動を示すという事である<sup>1)</sup>。塩素イオンと亜硝酸イオンの分離は、2 mM炭酸ナトリウム単独の場合が、0.59分と一番長かった。しかし、飲料水中に含まれる硫酸イオンの保持時間(18.30分)が長い為、分析時間を考慮し、溶離液として2 mM炭酸ナトリウム-2 mM水酸化ナトリウムを選んだ。なお、この組成の場合、塩素イオンと亜硝酸イオンの間隔は、0.49分だった。参考として、図中に通常用いられる4 mM炭酸ナトリウム-4 mM炭酸水素ナトリウムの場合の、保持時間を示した。

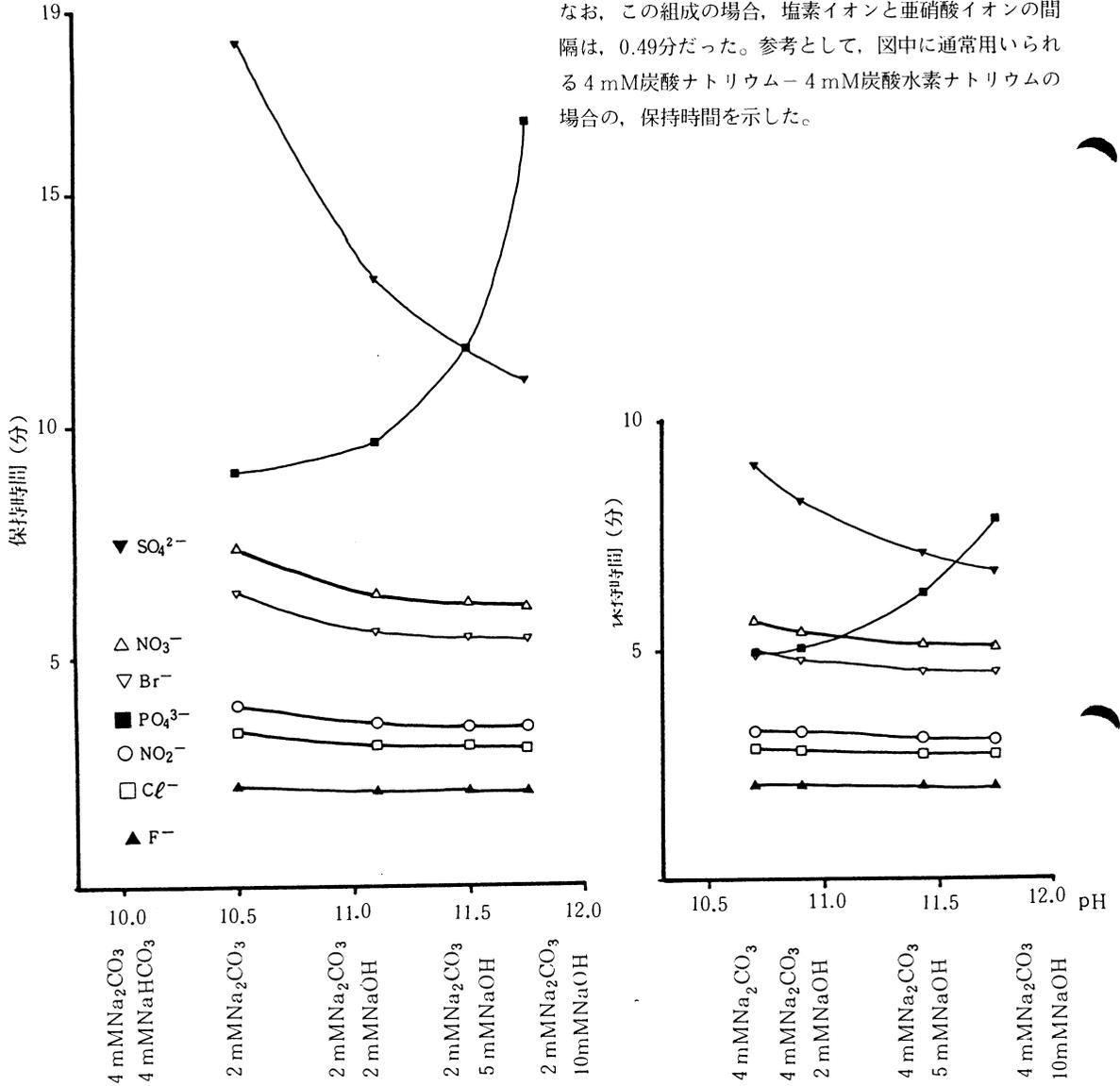


図-1 溶離液組成と保持時間

2. 検量線

各イオンの検量線を図-2～図-5に示した。いずれも原点を通る良好な直線性を示し、各イオンの定量下限は、フッ素イオン0.2mg/l、塩素イオン0.2mg/l、亜硝酸イオン0.3mg/l（亜硝酸性窒素として0.09mg/l）、硝酸イオン0.6mg/l（硝酸性窒素として0.14mg/l）であった。この定量下限は、導電率検出器の

レンジを上げる事で、低くする事が可能である。

3. 亜硝酸イオンに対する塩素イオンの影響

亜硝酸イオン濃度を0.3mg/lに調製し、これに塩素イオンが5～70mg/lとなる様に添加後、亜硝酸イオンの回収量を見た。結果は表-2のとおりである。塩素イオン濃度が高くなるにつれ、塩素イオンのピークは亜硝酸イオンに重なって来るが、この濃度範囲では、ピーク

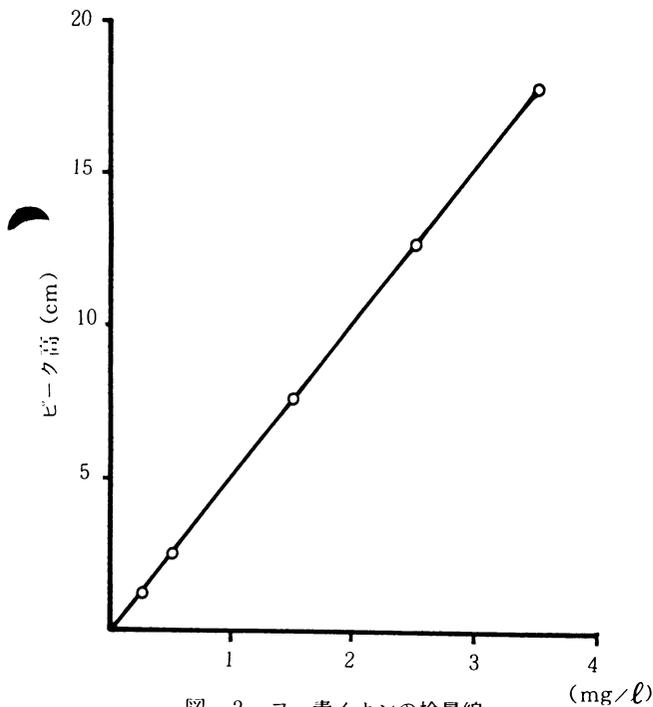


図-2 フッ素イオンの検量線

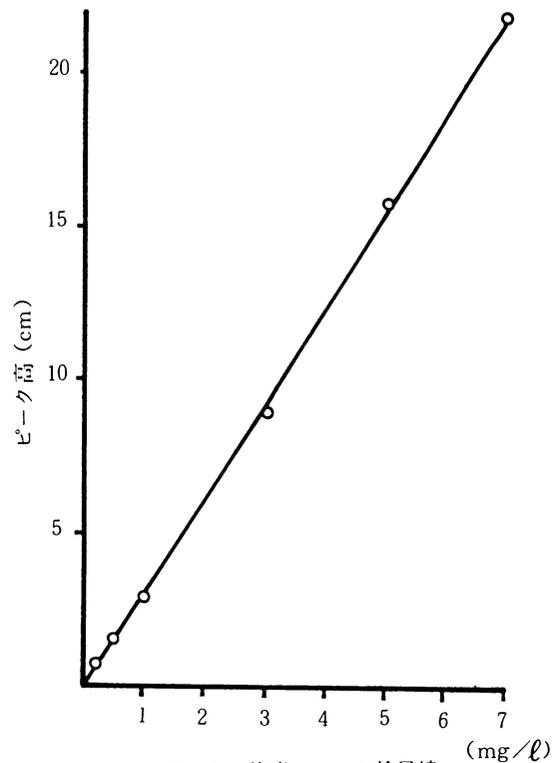


図-3 塩素イオンの検量線

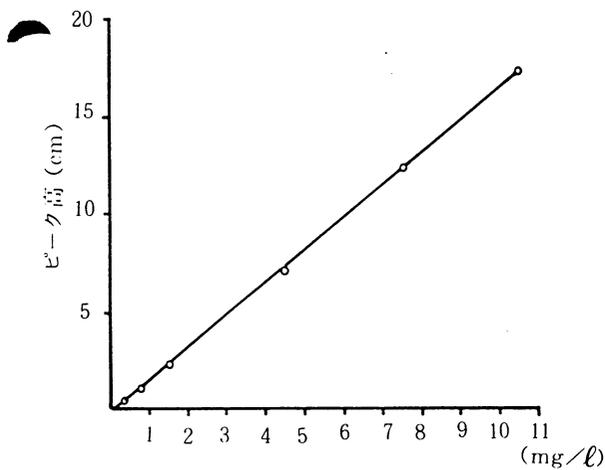


図-4 亜硝酸イオンの検量線

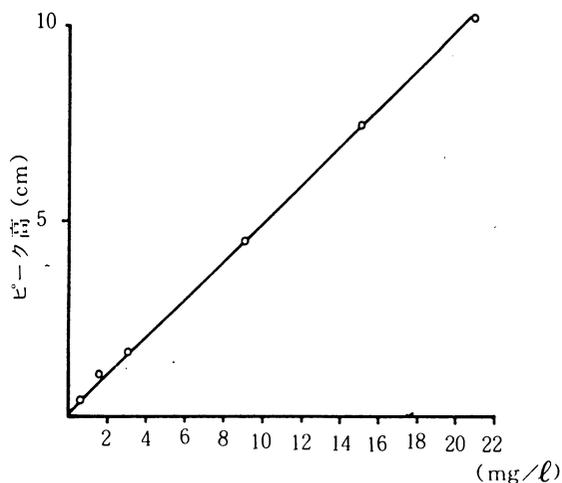


図-5 硝酸イオン検量線

表2. 塩素イオン添加量と亜硝酸イオンの濃度変化

Cl <sup>-</sup> 濃度 (mg/l)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 濃度 (mg/l)	
	0.30	
5	0.29	(96.7%)
10	0.29	(96.7%)
20	0.29	(96.7%)
30	0.29	(96.7%)
40	0.29	(96.7%)
50	0.26	(86.7%)
70	0.28	(93.3%)

クが完全に分かれており、妨害は無かった。4 mM炭酸ナトリウム-4 mM炭酸水素ナトリウムを用いた場合は、塩素イオンが20mg/lを越えると、亜硝酸イオンの回収量は低下した。

4. 再現性と現行法との比較

塩素イオンと、硝酸イオン(硝酸性窒素)については、モール法、カドミウム・銅カラム還元法、及びイオンクロマトグラフィーにより求め、その比較結果を図-6、7に示した。塩素イオンは、モール法の方がわずかに高い傾向を示した。相関係数は塩素イオン r=0.9977、硝酸イオン r=0.9959であった。

表-3は、フッ素イオン、亜硝酸イオンの添加回収試験の結果である。90%以上の回収率を示し、その平均とバラツキは、フッ素イオン94.0%、σ%=2.9%、亜硝酸イオン94.0%、σ%=2.0%と問題は無かった。

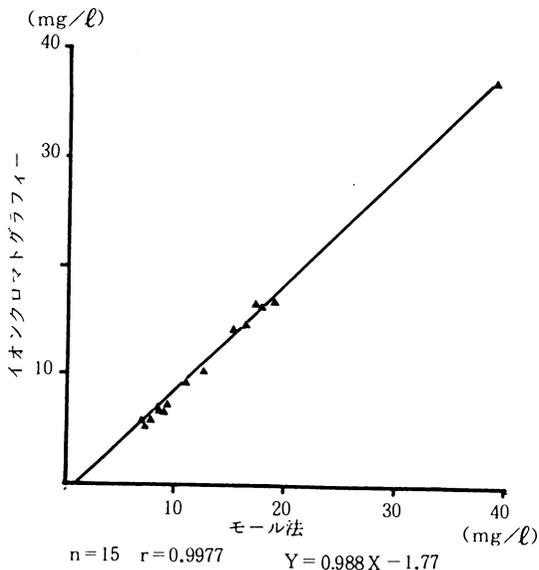


図-6 塩素イオン現行法との比較

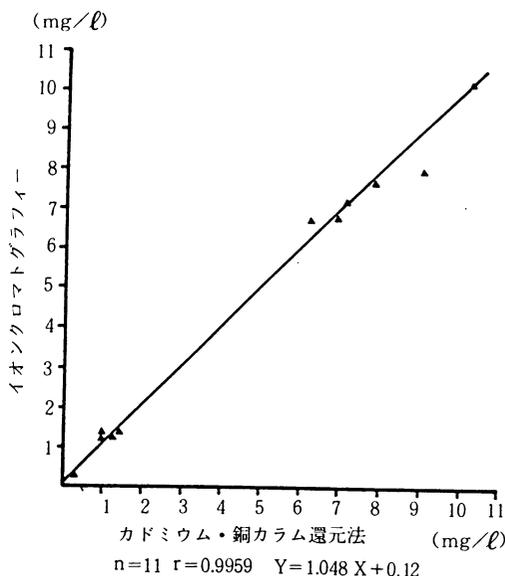


図-7 硝酸イオン現行法との比較 (硝酸性窒素に換算)

厚生省令による、上記イオンの水質基準とその測定法の定量下限は、表-4のとおりである。イオンクロマトグラフィーによる定量下限は、現行法と比較すればわずかに高いが、水質基準と比較して見れば十分に低く、イオンクロマトグラフィーでの測定でも問題が無いと思われる。

飲料水は、塩素イオンと他イオンとの間に濃度差があり、今実験の測定条件では検量線濃度をオーバーし、希釈した試料を別に測定しなければならないが、オートサンプラーとの組み合わせ、また、同時定量という事で、現行法と比較すれば大きく省力化出来る。更に、現行法では、カドミウムの廃液等の有害物が出るが、試薬の面でもイオンクロマトグラフィーは、クリーンな方法と言える。

IV まとめ

フッ素イオン、塩素イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの飲料水基準項目について、イオンクロマトグラフィーの応用を試みた。堀ら<sup>1)</sup>が指摘していた塩素イオンの亜硝酸イオンへの妨害は、溶離液に2 mM炭酸ナトリウム-2 mM水酸化ナトリウムを用いる事で、亜硝酸イオン0.3mg/lの時、塩素イオン70mg/lまでは無い事がわかった。また、各イオンの定量下限は、フッ素イオン0.2mg/l、塩素イオン0.2mg/l、亜硝酸イオン0.3mg/l、硝酸イオン0.6mg/lであり、水質基準値を大中に下回っており、十分対応出来ると思われる。

表 3. F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の添加回収試験結果

サンプル No.	F <sup>-</sup> 0.5 (mg/l)		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1.5 (mg/l)		サンプルの性状				
	回収量 (mg/l)	回収率 (%)	回収量 (mg/l)	回収率 (%)		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	備 考
1	0.48	96.0	1.45	96.7	井 水	14.9	30.1	6.2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 不検出 は 0.6mg/l以 下である。 いずれのサンプル も、F <sup>-</sup> 0.2mg/l, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.3/l以 下であった。
2	0.47	94.0	1.40	93.3	”	16.5	34.0	9.1	
3	0.47	94.0	1.42	94.7	”	10.5	10.2	11.8	
4	0.48	96.0	1.40	93.3	”	6.7	不検出	7.3	
5	0.47	94.0	1.39	92.7	”	16.9	7.2	3.5	
6	0.47	94.0	1.45	96.7	”	5.8	不検出	6.6	
7	0.44	88.0	1.38	92.0	水道水	36.9	1.3	37.1	

表 4. 厚生省令に定める基準

項 目	水 質 基 準	測 定 方 法	定 量 下 限
亜硝酸性窒素 硝酸性窒素	} 10mg/l以下である	カドミウム・銅カラム 還元法	硝酸性窒素として 0.02mg/l
塩 素 イ オ ン フ ッ 素		モール法 アリザリンコンプレクソン による比色法	

文献

- 1) 堀昌義, 伊藤孝 (1980): オートサンプラー付イオンクロマトグラフィーによる水分析, 第36回全国水道研究発表会453-455.
- 2) 武藤義一, 及川紀久雄: イオンクロマトグラフィー 1983, 56, 講談社, 東京.
- 3) 森本鎌光, 江阪忍 (1979): イオンクロマトグラフの大気汚染物質測定への応用 (II) 京都府衛公研年報, 第24号, 128-131.
- 4) 武藤義一, 及川紀久雄編: イオンクロマトグラフィー 1983, 52, 講談社, 東京.