

# イオンクロマトグラフィーによる亜硝酸態窒素分析における 塩化物イオンの影響

山口県環境保健センター  
上原智加, 川上千尋, 堀切裕子, 谷村俊史, 梅本雅之

## Effect of Chloride Ion on Analysis of Nitrite-nitrogen by Ion Chromatography

Chika UEHARA, Chihiro KAWAKAMI, Yuko HORIKIRI, Toshifumi TANIMURA, Masayuki UMEMOTO  
*Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment*

### はじめに

水道により供給される水(以下, 水道水)の水質基準は, 水道法第 4 条に基づき, 「水質基準に関する省令」(厚生労働省令第 101 号平成 15 年 5 月 30 日)により定められている。「水質基準に関する省令の一部改正」(厚生労働省令第 15 号平成 26 年 2 月 28 日)により, 水質基準項目に亜硝酸態窒素が追加され, 基準値は 0.04 mg/L 以下である。定量下限値は, 基準値の 10 分の 1 である 0.004 mg/L という極低濃度の分析が求められる<sup>1)</sup>。

亜硝酸態窒素の分析方法は, イオンクロマトグラフによる陰イオン一斉分析法が規定されており<sup>2)</sup>, 電気伝導度検出器(以下, CD)を用いれば, 他のイオン性物質の同時定量が可能である。しかし, 亜硝酸イオンの直前に塩化物イオンが検出されるため, 亜硝酸態窒素が極低濃度である場合, 塩化物イオンのテーリングが亜硝酸態窒素の定量に影響することが懸念される。一方, 紫外吸収検出器(以下, UV)を用いれば, 塩化物イオンが検出されないため, 極低濃度の亜硝酸イオンの分析が可能になると考えられる。そこで, CD と UV を用いた分析を実施し, 塩化物イオンが極低濃度亜硝酸態窒素の定量に与える影響を比較した。

### 分析方法

#### 1 試料

亜硝酸態窒素が 0.004 mg/L, 塩化物イオンが 0.1 ~ 100 mg/L となるように, 亜硝酸性窒素標準液及び塩化物イオン標準液を蒸留水に添加したものを試料とした。

#### 2 測定方法

「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」(厚生労働省告示第 261 号)の別表第 13「イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法」に準じ, 亜硝酸態窒素を定量した。

また, 水道水の亜硝酸態窒素濃度及び塩化物イオン濃度を把握するため, 当センターの水道水を分析した。

### 3 測定条件

測定条件は表 1 に示す。

表 1 測定条件

|        |   |
|--------|---|
| 装置     | DIONEX ICS-1600   |
| カラム    | DIONEX IonPac™ AS14   |
| 溶離液    | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 3.5 mmol/L<br>NaHCO <sub>3</sub> 1.0 mmol/L |
| 検出器    | CD (サブプレッサ使用)<br>UV (波長: 210 nm)  |
| 流量     | 1.00 mL/min   |
| 注入量    | 100 μL  |
| カラム温度  | 35 °C   |
| 定量計算方法 | 絶対検量線法 (ピーク面積値)   |

### 結果及び考察

#### 1 検量線及び真度, 精度の確認

各検出器で測定した検量線を図 1 に, 亜硝酸態窒素 0.004 mg/L の混合標準液を測定したクロマトグラムを図 2 に示す。検量線の相関係数の二乗値は, CD では 0.9985, UV では 0.9998 であり, UV を用いた方が良好であった。

亜硝酸態窒素を 0.004 mg/L 添加した蒸留水の繰り返し測定(5回)から得られた真度, 併行精度, 検出下限値及び定量下限値を表 2 に示す。なお, 検出下限値は標準偏差に t 値を乗じた値, 定量下限値は検出下限値の 3 倍の値とした<sup>3)</sup>。どちらの検出器を用いても, 真度, 併行精度ともに厚生労働省が示す妥当性評価<sup>4)</sup>の目標値に適合した。検出下限値及び定量下限値は UV の方が低く, どちらの検出器も定量下限値は基準値の 10 分の 1 である 0.004 mg/L より低かった。

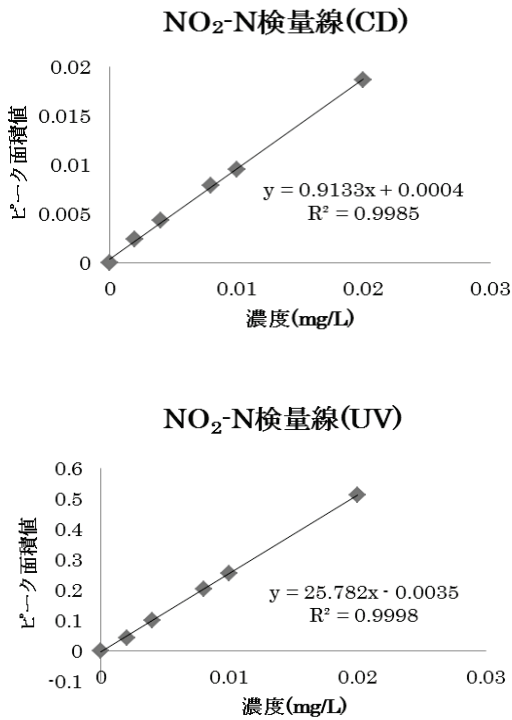


図 1 検量線 (上 : CD, 下 : UV)

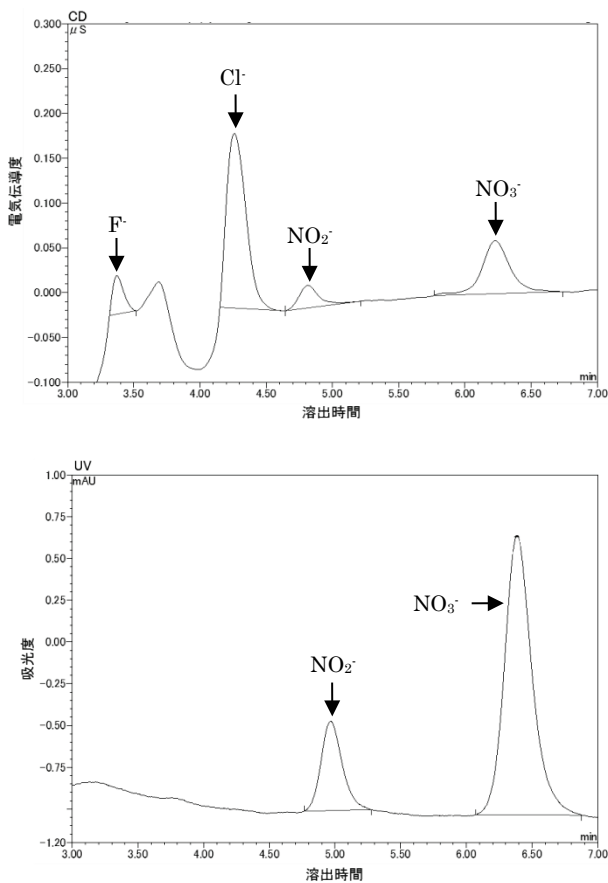


図 2 混合標準液のクロマトグラム (上 : CD, 下 : UV)  
[F⁻:0.02, Cl⁻:0.08, NO₂-N:0.004, NO₃-N:0.008(mg/L)]

表 2 繰り返し測定結果

| サンプル名        | 分析値 (mg/L) |          |
|--------------|------------|----------|
|              | [CD]       | [UV]     |
| 1            | 0.0046     | 0.0046   |
| 2            | 0.0049     | 0.0047   |
| 3            | 0.0045     | 0.0046   |
| 4            | 0.0047     | 0.0047   |
| 5            | 0.0046     | 0.0047   |
| 平均値 (mg/L)   | 0.0047     | 0.0047   |
| 真度 (%)       | 117        | 117      |
| 標準偏差 (mg/L)  | 0.00015    | 0.000055 |
| 併行精度 (%)     | 3.3        | 1.2      |
| 検出下限値 (mg/L) | 0.00065    | 0.00023  |
| 定量下限値 (mg/L) | 0.0019     | 0.00070  |

## 2 亜硝酸態窒素の定量における塩化物イオンの影響

塩化物イオン (0.1 ~ 100 mg/L) に対する亜硝酸態窒素 (設定値 0.004 mg/L) の回収率の変化を図 3 に示す。CD を用いた場合は、塩化物イオンが 0.5 mg/L で回収率が 80% を下回り、塩化物イオン濃度が上がるにつれて回収率は徐々に低下した。塩化物イオンのテーリングが亜硝酸イオンに重なるため、塩化物イオンが 20 mg/L 以上になると亜硝酸イオンのピークが検出されなくなった (図 4)。UV を用いた場合は、塩化物イオンは検出されないため、亜硝酸イオンへの妨害はなく (図 5)、全ての試料の回収率が 98 ~ 105% であった。これらのことから、CD を用いた場合は、亜硝酸態窒素の定量への塩化物イオンの影響が顕著であるが、UV を用いた場合は、塩化物イオンの影響を受けずに、極低濃度の亜硝酸態窒素の分析が可能であることが確認された。

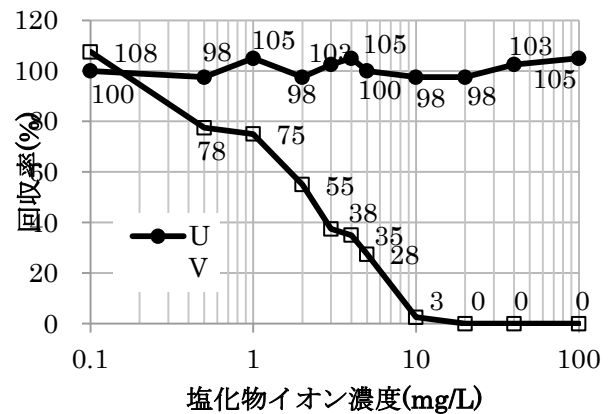


図 3 塩化物イオン濃度と亜硝酸態窒素の回収率

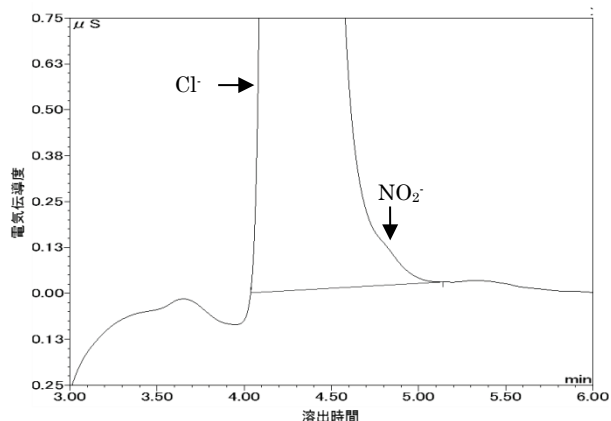


図4 CDクロマトグラム[Cl<sup>-</sup>:20, NO<sub>2</sub>-N:0.004(mg/L)]

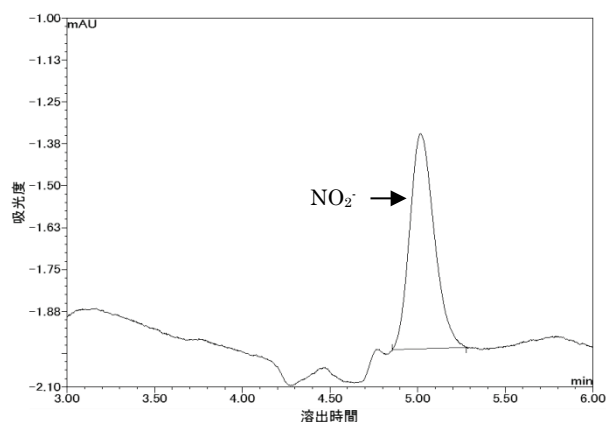


図5 UVクロマトグラム[Cl<sup>-</sup>:100, NO<sub>2</sub>-N:0.004(mg/L)]

### まとめ

イオンクロマトグラフィーによる亜硝酸態窒素の分析における塩化物イオンの影響を確認した。

CDを用いた場合、塩化物イオンの影響は顕著であり、塩化物イオンのテーリングが亜硝酸イオンの定量を妨害した。

UVを用いた場合、塩化物イオンが検出されないため、極低濃度の亜硝酸態窒素の定量が可能であった。

水道水には、15 mg/L程度の塩化物イオンが含まれており、水道水の水質基準項目の検査として亜硝酸態窒素を分析する場合、UVを用いたイオンクロマトグラフィーにより分析できることが確認された。

### 参考文献

- 1) 厚生労働省：建水発第1010001号「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」, 2003
- 2) 厚生労働省：厚生労働省告示第261号「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」, 2003
- 3) 日本規格協会：JIS K0127, 2013
- 4) 厚生労働省：健水発0906第1号「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて」, 2012

### 3 水道水の亜硝酸態窒素、塩化物イオン濃度

当センターの水道水及び亜硝酸態窒素を0.004 mg/L添加した水道水を分析した結果(表3)、水道水の塩化物イオンは14～16 mg/L、亜硝酸態窒素は定量下限値未満であった。亜硝酸態窒素を0.004 mg/L添加した水道水の亜硝酸態窒素の定量結果は、CDでは定量下限値未満、UVでは0.0041 mg/Lであった。

CDでは塩化物イオンの影響を受けるため、水道水中の亜硝酸態窒素を定量できなかったが、UVを用いることで極低濃度の亜硝酸態窒素を定量できた。

表3 水道水分析結果

| サンプル名                                     | NO <sub>2</sub> -N |        | Cl <sup>-</sup> |
|---|--------------------|--------|-----------------|
|   | [CD]               | [UV]   |                 |
| センター水道水<br>(NO <sub>2</sub> -N:添加なし)      | N.D.               | N.D.   | 16              |
| センター水道水<br>(NO <sub>2</sub> -N:0.004mg/L) | N.D.               | 0.0041 | 14              |

※N.D. : 定量下限値未満 ※単位 : mg/L