

資料

イオンクロマトグラフ法による塩素酸および亜塩素酸の分析方法の検討

西村 修一 岩屋 あまね 下堂 菌 栄 子
 大小田 修 司 愛 甲 武 仁

1 はじめに

塩素酸は二酸化塩素を消毒剤として用いるときに二酸化塩素が分解して生成される。従って、浄水処理に二酸化塩素が使用されると水道水に塩素酸が含まれることになる。ただ、残留性の問題から二酸化塩素による消毒を実施している水道事業体はほとんどないのが現状である。ところが、水道の消毒に用いられている次亜塩素酸塩の保管状況によっても、その酸化により塩素酸濃度の上昇が起こることがあり、塩素酸が浄水において目標値「0.6mg/L以下」の1/10を超えて検出されている場合があることがわかってきた。このような背景を基に2007年11月に「水質基準に関する省令の一部を改正する省令（平成19年厚生労働省令第135号）」により塩素酸が水質基準に追加された。これにともない「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19年厚生労働省告示第386号）」（以下「検査方法告示」という。）に基づきイオンクロマトグラフィーにより検査を実施することとなった。

検査方法告示では、亜塩素酸の酸化による塩素酸濃度への影響の防止を目的として、試料の採取時に「エチレンジアミン溶液（50mg/mL）を検体1Lにつき1mL加えて速やかに試験する。」となっている。ところが、本県は多くの離島を抱え、離島からの試料搬入には試料採取から当センターに搬入されるまでに3日間ほどを要し、エチレンジアミン溶液の添加時期については苦慮する可能性がある。そこで試料の保管状況等における塩素酸イオンの経時変化を測定し、エチレンジアミン溶液を添加するタイミングについて検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 試料

鹿児島市水道水（当センター城山庁舎内）
 採水時の水温は18.8℃、pH値は6.96、遊離塩素は0.43ppm、全残留塩素は0.49ppm

2.2 試薬及び試液

2.2.1 試薬

塩素酸イオン標準液、亜塩素酸イオン標準液、1mol/L炭酸ナトリウム溶液は関東化学㈱製のイオンクロマトグラフィー用を使用した。陰イオン混合標準液は和光純薬工業㈱製のイオンクロマトグラフ用陰イオン混合標準液Iを使用した。エチレンジアミンは和光純薬工業㈱製の特級を使用した。

2.2.2 試液及び標準液

9mmol/L炭酸水素ナトリウム溶液（溶離液）は1mol/L炭酸ナトリウム溶液を9/1000倍希釈したものをを用いた。

エチレンジアミン溶液（50mg/mL）はエチレンジアミン2.5gを精製水に溶かして50mLにしたものをを用いた。

混合標準原液は塩素酸イオンおよび亜塩素酸イオン標準液を各1.0mL採取し、精製水で100mLにしたものをを用いた。検量線用の標準液に関しては、混合標準原液を精製水にて100倍希釈したものをを用いた。

2.3 装置

恒温水槽は㈱井内盛栄堂のCB-302を使用した。

イオンクロマトグラフィーはDIONEX社製のDX500シリーズを使用した。イオンクロマトグラフィーの各条件は表1に示す。

表1 イオンクロマトグラフィーの各条件

| | |
|----------|---------------------------|
| ・ カラム | : DIONEX社製 Ion Pac AS-9HC |
| ・ カラム温度 | : 室温 |
| ・ 溶離液 | : 9mmol/L炭酸水素ナトリウム溶液 |
| ・ 溶離液流量 | : 1.0mL/min |
| ・ 検出器 | : 電気伝導度検出器 |
| ・ サプレッサー | : 100mV |
| ・ 試料導入量 | : 300μL |

2. 4 試験方法

2.1の試料を用いて、EDA（エチレンジアミン溶液を試料中濃度で50mg/Lになるように添加したもの）、混合標準液（混合標準原液を試料中の各濃度が0.06ppmになるように試料で希釈したもの）の添加状況に応じて、表2に示す4種類の溶液を作成し、これらを4~6℃（冷蔵庫内の水槽）、20℃及び40℃（恒温水槽）の3種類の温度帯で保管し、その保管期間の塩素酸イオン及び亜塩素酸イオンの濃度についてモニタリングを行った。なお、試料中にエチレンジアミンの添加のない試料液（W及びW+STD）に関しては、試料採取時にエチレンジアミンの試料中濃度が50mg/Lとなるように添加後、測定を実施した。

表2 試料への標準液およびEDAの添加状況

| 番号 | 試料液名 | EDA | 標準液 |
|----|---------------|-----|-----|
| 1 | W | × | × |
| 2 | W + EDA | ○ | × |
| 3 | W + STD | × | ○ |
| 4 | W + STD + EDA | ○ | ○ |

○：添加，×：不添加

2. 5 試験溶液の調製方法

検査方法告示に基づき、2.4試験方法により作成した試料液をメンブランフィルターろ過装置でろ過し、初めのろ液10mLは捨て、次のろ液を試験溶液とした。

3 結果及び考察

3. 1 測定条件の検討

今回の試験には第4級アルキル／アルカノールアミンを官能基として持つIon Pac AS9-HCを用いた。このカラムは無機陰イオンとハロゲン酸化物のアイソクラティッ

ク同時分析用に開発されたカラムである。まず、塩素酸及び亜塩素酸のピークが精度よく検出できる溶離液の条件を探るために、試料には混合標準原液及び陰イオン混合標準液を水道水で希釈した標準液を用いて、溶離液である炭酸ナトリウム溶液の18mmol/L、9mmol/L及び4.5mmol/Lの3種類の濃度について検討を行った。結果、18mmol/Lでは、最後に検出される硫酸イオンが10分前後で検出され、全体的に測定時間が短くなるなどのメリットはあったがそれぞれのピークが近接するなどデメリットも大きかった。また、4.5mmol/Lではピークトップ間の溶離時間は大きくなったが、硫酸イオンが30分前後に検出されるようになり測定時間が長くなり、また、各ピークとも半値幅が大きくなるなど形状があまり良くなかった。この現象は溶離時間が遅い物質に顕著に現れた。そこで、各イオンのピークの分離及び形状がよくなった9mmol/L炭酸ナトリウム溶液を溶離液として用いることとした（多成分を一斉に測定したチャートを図1に示す）。ただし、塩素イオンのピークの肩に亜硝酸イオンが乗っていたり、ウォーターディップからの駆け上がり口付近にフッ素イオンのピークがあるなど、多成分一斉分析をする際にはさらなる検討が必要と思われた（なお、この現象については18mmol/L及び4.5mmol/Lでも同様に現れた）。また、危惧されたエチレンジアミンのピークによる他のピークへの影響（とりわけフッ素イオンへの影響）はなく、エチレンジアミンの有無による塩素酸イオン及び亜塩素酸イオンそれぞれのピーク形状及び分離時間等の測定への影響は見られなかった。

次に、上述の条件を用いて塩素酸及び亜塩素酸の基準値の1/10にあたる0.06mg/Lにおける繰り返し再現性試験を行った。試料には混合標準液及び陰イオン混合標準液を試料で希釈し、エチレンジアミンが試料溶液中で50mg/Lとなるように添加したものをを用いた。塩素酸イオンでは

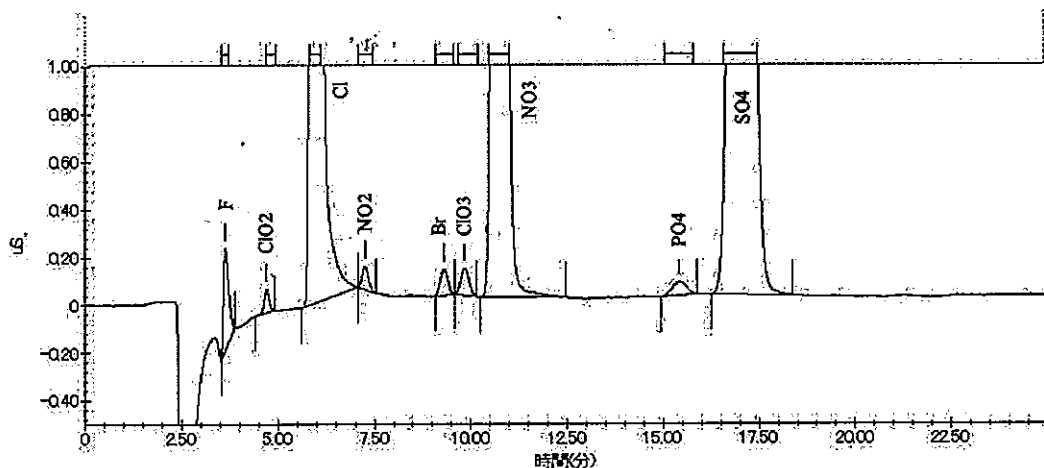


図1 多成分一斉分析（試料：水道水）

変動係数（以下「CV」という。）1.6%で、亜塩素酸イオンではCV2.9%であった。また、0.02~0.20mg/Lにおける検量線の相関係数は塩素酸イオンで0.9999、亜塩素酸イオンで0.9997であった。

3. 2 塩素酸、亜塩素酸イオンの保管状況における経時変化

3. 2. 1 亜塩素酸イオン

試料からは亜塩素酸イオンは検出されなかった。水道水に標準液のみを添加した試料液（W+STD）については、各保管温度で時間経過とともに減少傾向が見られた。保管温度0℃及び20℃では似たような減少度合いを示し、急激に減少することなく徐々に減少していった。一方、保管温度40℃では5日までに比例的に減少していき添加量0.06mg/Lの約半分の量の0.029mg/Lになった。14日間での減少の幅は0℃では添加量の19.6%、20℃では28.1%、40℃では53.6%の減少率であり、保管温度が高いほど減少の幅は大きい傾向があった（図2、表3）。なお、3日間（離島からの試料採取から測定までの目安の日数）のそれぞれの保管温度での亜塩素酸イオン濃度の減少率は0℃では12.1%、20℃では10.3%、40℃では23.1%であった。また、水道水に標準およびエチレンジアミンを添加した試料液（W+STD+EDA）については、保管温度の違いに関わらず、14日間の変動係数は0℃では3.6%、20℃では5.6%、40℃では4.7%とほぼ一定であり（表3）、エチレンジアミン添加の有効性が証明された。

表3 亜塩素酸イオン濃度の経時変化

(単位：ppm)

| 試料液名 | 温度 | 1日目 | 2日目 | 3日目 | 4日目 | 5日目 | 6日目 | 7日目 | 14日目 |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| W | 0℃ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA | | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA+STD | | 0.062 | 0.059 | 0.065 | 0.061 | 0.060 | 0.063 | 0.062 | 0.065 |
| W+STD | | 0.056 | 0.056 | 0.049 | 0.051 | 0.048 | 0.049 | 0.046 | 0.045 |
| W | 20℃ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA | | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA+STD | | 0.060 | 0.061 | 0.061 | 0.058 | 0.058 | 0.062 | 0.061 | 0.069 |
| W+STD | | 0.057 | 0.053 | 0.051 | 0.049 | 0.044 | 0.047 | 0.045 | 0.041 |
| W | 40℃ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA | | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| W+EDA+STD | | 0.063 | 0.062 | 0.066 | 0.059 | 0.061 | 0.060 | 0.057 | 0.064 |
| W+STD | | 0.056 | 0.045 | 0.043 | 0.035 | 0.030 | 0.028 | 0.026 | 0.026 |

ND：検出されず

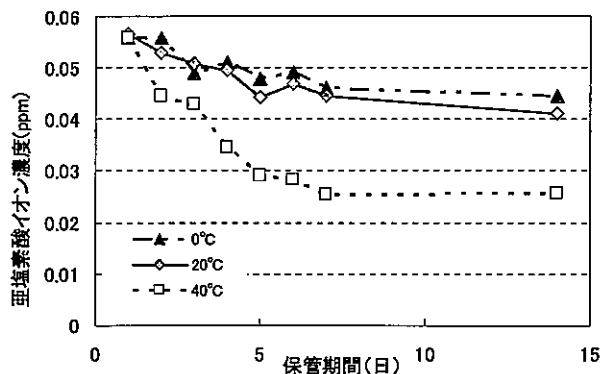


図2 水道水に標準液を添加した試料液における亜塩素酸イオン濃度の経時変化

3. 2. 2 塩素酸イオン

塩素酸イオン濃度の経時変化を表4に示した。試料からは塩素酸イオン0.04mg/Lを検出した。水道水のみを試料液（W）と水道水にエチレンジアミンを添加した試料液（W+EDA）の塩素酸イオン濃度の変化を見ると、保管温度およびエチレンジアミンの添加状況の違いによる影響は見られず、ほぼ一定であった。これは、亜塩素酸イオンの存在がない状況ではエチレンジアミンの有無にかかわらず、塩素酸イオン濃度は大きく変化しないことが示唆された。

水道水に標準液のみを添加した試料液（W+STD）では、各保管温度について塩素酸イオン濃度の増加傾向が見られた（図3）。とりわけ、その傾向は保管温度40℃で顕著であった。ところが、水道水に標準液を添加した試料液（W+STD）と水道水に標準液およびエチレンジアミンを添加した試料液（W+STD+EDA）の14日間の塩素酸イオン濃度の変動係数を比べると、保管温度0℃および20℃ではエチレンジアミンの有無にかかわらず、大きな違いはなかった。また、水道水に標準液を添加した試料液（W+STD）において、3日間での各保管温度における塩素酸イオン濃度の増加率は0℃では2.6%、20℃では3.2%、40℃では12.4%であった。

また、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素12%）中の亜塩素酸イオン濃度は、その保管状況等により最大で600mg/L程度まで上昇するとの報告があり、塩素注入率を10mg/Lとしたとき水道水中には最大で約0.04mg/Lの亜塩素酸イオンが存在する計算になり¹⁾、その残留が塩素酸イオンの定量に影響する可能性があると考えられるが、水道末端に届くまでに、その多くが酸化され塩素酸イオン等に変化している可能性があり、もし存在したとしても亜塩素酸イオンの濃度は塩素酸イオン濃度に影響を与えない程度の微量であると考えられる。これらのことから、

表4 塩素酸イオン濃度の経時変化

(単位: ppm)

| 試料液名 | 温度 | 1日目 | 2日目 | 3日目 | 4日目 | 5日目 | 6日目 | 7日目 | 14日目 |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| W | 0℃ | 0.033 | 0.034 | 0.037 | 0.037 | 0.032 | 0.038 | 0.033 | 0.036 |
| W+EDA | | 0.030 | 0.042 | 0.035 | 0.039 | 0.035 | 0.043 | 0.032 | 0.031 |
| W+EDA+STD | | 0.098 | 0.094 | 0.099 | 0.092 | 0.096 | 0.085 | 0.091 | 0.092 |
| W+STD | | 0.098 | 0.098 | 0.100 | 0.102 | 0.104 | 0.104 | 0.107 | 0.097 |
| W | 20℃ | 0.035 | 0.029 | 0.036 | 0.037 | 0.034 | 0.029 | 0.043 | 0.029 |
| W+EDA | | 0.035 | 0.034 | 0.031 | 0.040 | 0.028 | 0.037 | 0.031 | 0.032 |
| W+EDA+STD | | 0.090 | 0.098 | 0.091 | 0.093 | 0.094 | 0.090 | 0.095 | 0.088 |
| W+STD | | 0.100 | 0.102 | 0.103 | 0.104 | 0.103 | 0.103 | 0.110 | 0.105 |
| W | 40℃ | 0.039 | 0.034 | 0.037 | 0.041 | 0.042 | 0.034 | 0.039 | 0.038 |
| W+EDA | | 0.037 | 0.043 | 0.036 | 0.036 | 0.033 | 0.038 | 0.039 | 0.032 |
| W+EDA+STD | | 0.098 | 0.095 | 0.094 | 0.096 | 0.093 | 0.093 | 0.093 | 0.086 |
| W+STD | | 0.098 | 0.103 | 0.111 | 0.112 | 0.113 | 0.118 | 0.118 | 0.117 |

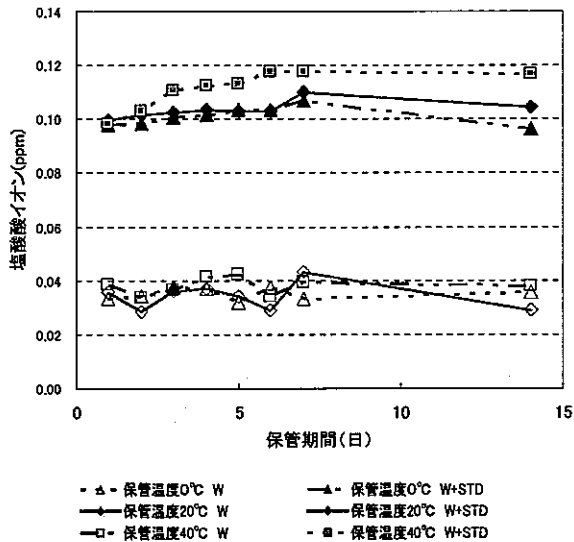


図3 水道水における塩素酸イオン濃度の経時変化

水道事業者が通常濃度の次亜塩素酸ナトリウム添加で、試料採取後3日間程度であれば、エチレンジアミンの有無にかかわらず、保管温度を20℃以下にすることによって塩素酸イオン濃度はほぼ一定に保たれることが推察された。

4. まとめ

- 1) カラムにDIONEX社製Ion Pac AS-9HCを、溶離液に9mmol/L炭酸水素ナトリウム溶液を用いることにより、他のイオンおよびEDAの影響を受けることなく、塩素酸イオンおよび亜塩素酸イオンを精度良く測定することができた。
- 2) 水道水に塩素酸イオンおよび亜塩素酸イオンの標準液とエチレンジアミン溶液を添加した試料において保管温度0℃、20℃および40℃での2週間の保管では、それぞれの濃度変化は少なく、エチレンジアミン溶液添加の有効性が確認できた。
- 3) 亜塩素酸イオンの測定に際しては、検体採取時にエチレンジアミン溶液添加の必要性がある。
- 4) エチレンジアミン溶液添加が困難な場合は、試料採取後20℃以下に保管し、できる限り速やかに(3日以内に)測定を実施すれば、塩素酸イオンの測定に大きな影響を与えないことが推察された。

参考文献

- 1) 平成17年度厚生労働省請負費調査 水道用薬品等基準に関する調査報告