

# 亜硝酸態窒素分析における塩化物イオンの影響について

○加藤 良樹、末松 千賀子、林 直樹  
(株式会社 愛研)

## 1. はじめに

厚生労働省令第15号(平成26年2月28日付け)「水質基準に関する省令の一部改正」により、水質基準項目に亜硝酸態窒素が追加された。基準値は「0.04mg/L以下」であり、基準値の10分の1、すなわち0.004 mg/Lという極低濃度まで分析することが求められる。陰イオン分析において、電気伝導度検出器(以下、CD検出器と略)を用いたイオンクロマトグラフィーが一般的である。しかし、極低濃度の亜硝酸イオンを分析する場合、直前に溶出される塩化物イオンのテーリング上に亜硝酸イオンが溶出され、定量への影響が懸念される。イオンクロマトグラフに紫外吸光度検出器(以下、UV検出器と略)を接続すると、塩化物イオンのピークを除いて亜硝酸イオン単体の測定が可能となることが知られている。そこで、CD検出器及びUV検出器を用いて、亜硝酸態窒素分析における塩化物イオンの影響についての検討を行った。

## 2. 測定方法

亜硝酸イオンや塩化物イオンを含む陰イオンの分析は「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に従って実施した。測定条件を表1に示す。

表1 測定条件

装置	: 島津製作所 Prominence システム
カラム	: Shim-pack IC-SA2 (250mmL. × 4.0mmI. D.)
溶離液	: 12mM 炭酸水素ナトリウム、0.6mM 炭酸ナトリウム
流量	: 1.0mL/min
検出器	: CD 検出器(サブプレッサ使用) UV 検出器( $\lambda = 210\text{nm}$ )
注入量	: 20 $\mu\text{L}$

## 3. 結果

定量下限値(0.004 mg/L)濃度の亜硝酸態窒素を添加した水道水を測定したときの各検出器におけるクロマトグラムを図1に示す。本条件において、CD検出器では亜硝酸イオンピークが塩化物イオンピークのテーリング面上と重なることが見られる。

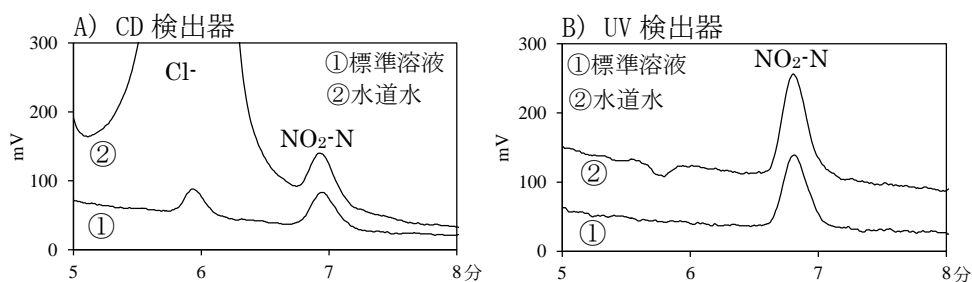


図1 亜硝酸態窒素 0.004mg/L を添加した水道水のクロマトグラム

①亜硝酸態窒素の直線性、再現性、定量下限値の確認

亜硝酸態窒素 0.004~0.4mg/L の検量線を図 2 に、再現性及び定量下限値を表 2 に示す。検量線の相関係数は CD 検出器で 0.999818、UV 検出器で 0.999914 と良好な直線性を示した。再現性については CD 検出器で 4.4%、UV 検出器で 2.2%であり、定量下限値については CD 検出器で 0.002 mg/L、UV 検出器で 0.001 mg/L であった。

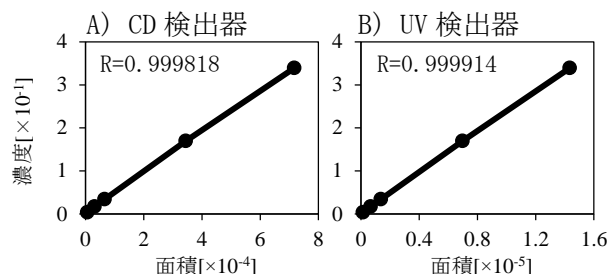


図 2 亜硝酸態窒素の検量線

表 2 亜硝酸態窒素の再現性及び定量下限値

	CD 検出器	UV 検出器
再現性 (n=5)	4.4%	2.2%
定量下限値	0.002mg/L	0.001mg/L

②各塩化物イオン濃度における亜硝酸態窒素の添加回収試験

亜硝酸態窒素 0.004 mg/L に塩化物イオン濃度 5~900 mg/L になるよう添加した試料を測定し、各塩化物イオン濃度について亜硝酸態窒素の回収率を表 3 に示す。結果として、CD 検出器については塩化物イオン濃度が 20 mg/L を超えると回収率が低下し、クロマトグラムからは塩化物イオンピークのテーリング面上と重なることが見られた。UV 検出器については、塩化物イオン濃度が 100 mg/L までは良好な回収率を得られたが、500 mg/L を超えると低下した。

表 3 亜硝酸態窒素の回収率

塩化物イオン 添加濃度 [mg/L]	回収率 [%]		塩化物イオン 添加濃度 [mg/L]	回収率 [%]	
	CD 検出器	UV 検出器		CD 検出器	UV 検出器
5	96	104	100	38	105
10	90	104	500	0	78
20	81	106	900	0	58
40	52	94			

③実試料の測定

水道水、河川水、汽水域の河川水にそれぞれ亜硝酸態窒素 0.004 mg/L を添加し、CD 検出器及び UV 検出器で測定した亜硝酸態窒素の結果と塩化物イオンの結果を表 4 に示す。水道水中では、UV 検出器では 0.0039 mg/L と良好な結果が得られたが、CD 検出器では 0.0035 mg/L と若干低くなった。一方、河川水及び汽水域の河川水では検出器による大きな濃度差が見られ、特に CD 検出器では塩化物イオンピークのテーリング面上と重なり、亜硝酸イオンピークが得られなかった。

表 4 実試料における亜硝酸態窒素の比較

	亜硝酸態窒素 [mg/L]		塩化物イオン [mg/L]
	CD 検出器	UV 検出器	
水道水	0.0035	0.0039	6
河川水	0.0029	0.0051	100
汽水域の河川水	該当ピークなし	0.013	3220

4. まとめ

極低濃度亜硝酸態窒素の測定は CD 検出器でも可能であるが、本条件では塩化物イオン濃度 20 mg/L 以上から測定妨害が見られた。塩化物イオン濃度が高い試料の測定では、UV 検出器を用いることが有効であり、より高い精度で分析できることが分かった。