

イオンクロマトグラフ法による水道水の陰イオン類分析における

エチレンジアミンの経時的変化と妨害ピークの挙動

豊崎緑, 本島しのぶ, 橋本博之, 遠藤幸男

Examination of ageing of Ethylenediamine and the interference peak for anion analysis in tap water by ion chromatography

Midori Toyozaki, Shinobu Motojima, Hiroyuki Hashimoto and Yukio Endo

要旨

イオンクロマトグラフ法による水道水の陰イオン類分析において、フッ素ピーク近傍に脱塩素剤のエチレンジアミン (EDA) 由来のピークが検出され、フッ素の定量の妨害となる事例が報告されている。今回、EDA の経時的変化が妨害ピークの生成挙動に影響を及ぼすと推測し、市販 EDA の容器開封後の経過時間を変化させることで妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動がどのような影響を受けるか検討した。併せて、EDA 溶液調製後の経過時間、市販 EDA の容器形態及び製造メーカーの条件を変えて検討を行った。その結果、これらの因子は妨害ピーク及びフッ素ピークに影響を及ぼさないことが確認された。妨害ピークによるフッ素定量への影響を低減するには、試験法及び条件のさらなる検討が必要と考えられた。

キーワード：水道水、イオンクロマトグラフィー、陰イオン、エチレンジアミン

Keywords: tap water, ion chromatography, anion, Ethylenediamine

(令和 2 年 8 月 13 日受付 令和 2 年 10 月 29 日受理)

はじめに

水道水の水質基準項目¹⁾である陰イオン類(フッ素及びその化合物、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、塩化物イオン、塩素酸)の検査は、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(平成 15 年厚生労働省告示第 261 号)²⁾(以下、「告示法」と記す)に準拠して実施されている。水道水中の残留塩素の作用により亜硝酸態窒素及び塩素酸の含有量が経時的に変化することから^{3)~7)}、告示法では脱塩素剤であるエチレンジアミン(以下、「EDA」と記す)と精製水を用いて調製した 50 mg/mL EDA 溶液を採水時に検水に添加して、残留塩素を除去するよう規定されている。その一方で、陰イオン類分析に汎用されるサブレッサー型イオンクロマトグラフにおいて、水酸化カリウム系溶離液を用いた分析時に EDA に起因する妨害ピークがフッ素ピークに近接して現れ、フッ素の定量が困難となる事例が多数報告されている^{8)~10)}。そこで著者らは、既報で妨害ピーク生成の原因検討と妨害ピーク挙動に影響を及ぼす因子の探索、フッ素を含む陰イオン類一斉分析の定量性を向上する代替脱塩素剤の探索及び測定条件の検討を行い、報告した^{11),12)}。

EDA は高い溶解性と揮発性を特徴とし、腐食性及び刺激性の観点から平成 30 年に劇物指定された¹³⁾。元来、EDA を含むエチレンアミン類は分子中に反応性に富む第 1 級及び第 2 級アミンを有し、多くの誘導体を生成す

ることが知られている¹⁴⁾。当所においても、市販の EDA 開封時に何らかの気体の発生を確認しており、また、開封済みの EDA の容器内部に易溶性の析出物がみられたことから、EDA は保存中に変質・劣化することが予想された。また、EDA と精製水を用いて調製した 50 mg/mL EDA 溶液は、告示法において使用期限を調製後 1 カ月以内と設定されているが、EDA と同様に、保存中に経時的に変化する可能性が考えられた。さらに、市販の EDA の容器形態について、ねじ口瓶タイプの製品とアンプルタイプの製品を比較すると、気密性及びヘッドスペースの違いから経時的な変化に差異がみられる可能性が考えられた。その他、製造メーカーによる EDA の原料の純度及び製法の違いにより、EDA の品質に差異がみられることも予想された。

以上のことから、市販 EDA 容器の開封後の経過時間、EDA 溶液調製後の経過時間、市販 EDA の容器形態及び製造メーカーにより、EDA 及び EDA 溶液の性状及び品質に差異が生じ、前述の妨害ピークの生成挙動に変化がみられる可能性が考えられた。そこで、これらの条件の異なる EDA 及び EDA 溶液を試料に添加して分析し、妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動を比較・評価したところ、有用な知見を得ることができたので報告する。

実験方法

1. 試薬等

1) EDA

富士フィルム和光純薬製エチレンジアミン(特級、25 mL ねじ口褐色ガラス瓶入り)、関東化学製エチレンジアミン(無水)(特級、25 mL ねじ口褐色ガラス瓶入り)及び関東化学製 500 mg/mL エチレンジアミン溶液(水質試験用、2 mL 褐色アンプル)を用いた。

2) 水

超純水は、超純水製造装置(メルク製 Milli-Q Integral5)により製造した水を使用した。

また、水道水は、千葉県衛生研究所(千葉市中央区)の給水末端を開栓し30分経過後採水したものをを用いた。なお、遊離残留塩素濃度 0.3 mg/L、pH7.5、常在成分としてフッ素 0.09 mg/L 程度含有しており、EDA とキレートを形成する鉄は 0.03 mg/L 未満であった。当該水道水は、近隣の水道水と比較して大きな差異はみられなかった^{15),16)}。

3) DPD 試薬

HACH 製 DPD 遊離塩素試薬パウダーピローを用いた。

2. 試料の調製

1) 市販 EDA の容器開封後の経時的変化の検討

市販 EDA の容器開封後の時間経過による、妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動の変化を評価するために、検討当日に開封した EDA を対照として、開封後3カ月及び1年経過した EDA を用いて以下のとおり試料を調製した。

はじめに、超純水により洗浄した 250 mL ポリエチレン製ねじ口瓶を3本用意し、そこに超純水をメスシリンダーで 250 mL ずつ分注し、検水とした。次に、富士フィルム和光純薬製エチレンジアミンの未開封品、開封後3カ月及び1年経過した同製品をそれぞれ超純水を用いて希釈し、50 mg/mL EDA 溶液を調製した。これらを検水中の EDA 濃度が告示法規定の 50 mg/L となるよう各々添加し、試料とした。また、水道水についても同様に操作し、試料を調製した。

なお、本検討において用いた EDA は、検討の3カ月前または1年前に未開封品を開封後、容器の蓋を再び締め、パラフィルムで固定し、冷暗所(4℃程度)で保存したものである。

2) EDA 溶液調製後の経時的変化の検討

50 mg/mL EDA 溶液調製後の時間経過による、妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動の変化を評価するために、検討当日に調製した EDA 溶液を対照として、調製後1カ月、2カ月及び2年経過した EDA 溶液を用いて以下のとおり試料を調製した。

あらかじめ、検討日の約2年前、2カ月前及び1カ月前に、富士フィルム和光純薬製エチレンジアミンの未開封品を用いて 50 mg/mL EDA 溶液を調製し、共

栓付きガラス製三角フラスコに移してパラフィルムで固定後、冷暗所(4℃程度)で保存した。

検討当日に、超純水により洗浄した 250 mL ポリエチレン製ねじ口瓶4本に超純水を、別の4本に水道水をそれぞれメスシリンダーを用いて 250 mL ずつ分注し、検水とした。これらに、検討当日に未開封品を用いて調製した 50 mg/mL EDA 溶液と、調製後1カ月、2カ月及び2年経過した EDA 溶液を、検水中の EDA 濃度が 50 mg/L となるよう各々添加し試料を調製した。

3) 市販 EDA の容器形態の検討

市販 EDA の容器形態の違いが妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動に及ぼす影響を評価するために、25 mL ねじ口瓶入りの製品と 2 mL アンプル入りの製品を比較した。

検討当日に関東化学製の 25 mL ねじ口褐色ガラス瓶入り EDA 及び 2 mL 褐色アンプル入り EDA の未開封品を用いて 50 mg/mL EDA 溶液をそれぞれ調製した。これを、ポリエチレン製ねじ口瓶に 250 mL ずつ分注した超純水及び水道水に、検水中の EDA 濃度が 50 mg/L となるよう各々添加し試料を調製した。

4) 市販 EDA の製造メーカーの検討

市販 EDA の製造メーカーの違いが妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動に及ぼす影響を評価するために、富士フィルム和光純薬及び関東化学の 25 mL ねじ口瓶入りの EDA を用いて比較した。

検討当日に富士フィルム和光純薬製エチレンジアミン(特級、25 mL ねじ口褐色ガラス瓶入り)及び関東化学製エチレンジアミン(無水)(特級、25 mL ねじ口褐色ガラス瓶入り)の未開封品を用いて 50 mg/mL EDA 溶液を調製した。これを、ポリエチレン製ねじ口瓶に 250 mL ずつ分注した超純水及び水道水に、検水中の EDA 濃度が 50 mg/L となるよう各々添加し試料とした。

3. 試料の前処理

2.1)~4)により調製したすべての試料を 0.2 µm ディスポーザブルメンブランフィルター(ADVANTEC DISPOSABLE SYRINGE FILTERUNIT)を用いてディスポーザブルシリンジにより加圧ろ過後、ろ液をポリプロピレン製バイアルに採取した。

また、超純水及び水道水を試料と同様にろ過し、空試験とした。

4. 装置及び測定条件

イオンクロマトグラフは、水酸化カリウム溶離液ジェネレータ、電気伝導度検出器、ポンプ、カラムオープンから構成される Dionex ICS-2100、自動再生膜型サブレッサーは ERS-500、オートサンプラーは AS-AP を使用した(いずれもサーモフィッシャーサイエンティフィック製)。

カラムはジビニルベンゼン/ポリビニルベンゼンアンモニウム共重合体を基材とし、水道水の陰イオン類分析に汎用される陰イオン交換カラムである Dionex IonPac™ AG-19 (ガードカラム;長さ 50 mm、内径 4 mm、粒子径 11 μm) 及び Dionex IonPac™ AS-19 (分析用カラム;長さ 250 mm、内径 4 mm、粒子径 4 μm) を使用した。

測定条件は、溶離液として水酸化カリウム水溶液及び超純水を用い、流速 1.0 mL/min、グラジエント分析 (水酸化カリウムとして 3 mmol/L (0-5 min)、3-15 mmol/L (5-12 min)、15-50 mmol/L (12-25 min)、50 mmol/L (25-30 min)) とした。試料注入量 50 μL、カラムオープン 30 °C に設定し、検出器は電気伝導度検出器 (サプレッサー電流 124 mA) を使用した。

5. 評価方法

試料を前述の装置及び測定条件により測定し、得られたクロマトグラムから EDA 由来の妨害ピーク面積値及びフッ素ピーク面積値を算出し比較した。比較対象として、前述の 2. の各項に記した対照試料及び空試験を測定し、評価した。

結果及び考察

1. 市販 EDA の容器開封後の経時的変化の検討

はじめに、検討当日に開封した EDA、開封後 3 カ月及び 1 年経過した EDA を用いて 50 mg/mL EDA 溶液を調製し、超純水に各々添加した試料と、EDA 無添加の超純水 (空試験) についてクロマトグラムを比較したところ、EDA を添加したいずれの試料においても EDA 由来の妨害ピーク (保持時間 9.64~9.65 分) が確認された。また、検討当日に開封した EDA と、開封後時間の経過した EDA を用いて調製した試料について、妨害ピークの面積値及びピーク形状を比較したところ、ピーク面積値は 0.017~0.020 μS×min であり、ピーク形状についても、差異は認められなかった。

次に、各 EDA を添加した水道水試料と EDA 無添加の水道水 (空試験) を比較したところ、いずれのクロマトグラムにも水道水の常在成分であるフッ素のピーク (保持

時間 9.94~9.95 分) が確認され、空試験を除くすべての試料において、フッ素ピークの近傍に EDA 由来の妨害ピーク (保持時間 9.66~9.67 分) が検出された。妨害ピークの形状及び保持時間を比較したところ、容器開封後の時間経過による差異はみられず、いずれの試料においても下図のとおり妨害ピークのピークエンドにフッ素のピークスタートが重複するクロマトグラムが得られた。また、妨害ピーク面積値について比較したところ、妨害ピーク面積値は 0.23~0.24 μS×min であり、試料間の差異は認められなかった。さらに、フッ素ピーク面積値を解析した結果、空試験のフッ素ピーク面積値は 0.08 μS×min であったのに対し、EDA を添加した試料のフッ素ピーク面積値はいずれも 0.12 μS×min 程度であり、面積値の増加がみられた。これは、妨害ピークとフッ素ピークが重複したことにより、フッ素ピークに妨害ピークの一部が上乘せされたことに起因すると考えられた。

以上の結果から、超純水及び水道水を検水とした試料において、市販 EDA の容器開封後の経過時間は、妨害ピーク及びフッ素ピークの挙動 (保持時間、面積値及びピーク形状) に影響を及ぼさないと考えられた。

なお、開封後 3 カ月及び 1 年経過した EDA の容器内部とねじ口付近に可溶性の無色~淡黄色の析出物がみられた。これらの EDA の脱塩素処理能力を確認するために、水道水 (遊離残留塩素濃度約 0.3 mg/L) に各 EDA から調製した EDA 溶液を告示法に従い添加し、遊離残留塩素濃度を残留塩素計 (東亜ディーケーケー株式会社製ポケット残留塩素計 HACH 58700-00 型) を用いてジエチル-p-フェニレンジアミン法 (DPD 法) により測定した。その結果、いずれも定量下限値 (0.05 mg/L) 未満であった。また、参考に残留塩素の作用により試料中の含有量が増加する塩素酸をイオンクロマトグラフ法により測定したところ、検討当日開封、開封 3 カ月後及び 1 年後の EDA を添加した試料における塩素酸のピーク面積値は、それぞれ 0.0127 μS×min、0.0131 μS×min、0.0133 μS×min であり、試料間に差異は認められなかった。このことから、開封後 3 カ月及び 1 年経過した EDA は、容器内に析出物を認めたものの、十分な脱塩素処理能力を持つことが示唆された。

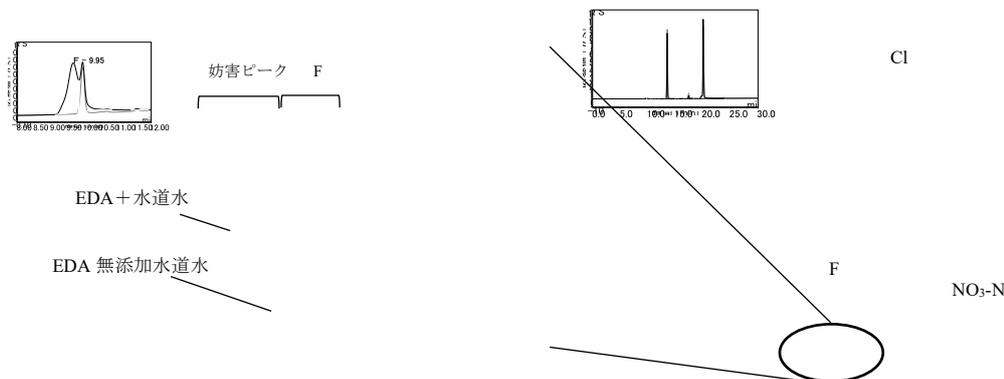


図 EDA 由来の妨害ピーク及びフッ素ピーク (水道水)

2. EDA 溶液調製後の経時的変化の検討

超純水を検水とし、検討当日に調製した EDA 溶液と、調製後 1 カ月、2 カ月及び 2 年経過した EDA 溶液をそれぞれ添加した試料について、EDA 無添加の超純水（空試験）を対照として比較したところ、EDA 溶液を添加したすべての試料のクロマトグラム上に EDA 由来の妨害ピーク（保持時間 9.64~9.65 分、ピーク面積値 0.017~0.021 $\mu\text{S}\times\text{min}$ ）が確認された。妨害ピークの保持時間、ピーク形状及び面積値について、EDA 溶液調製後の経過時間による差異はみられなかった。

また、水道水を検水とし、各 EDA 溶液を添加した試料についても、EDA 溶液調製後の経過時間に関わらず、妨害ピーク及びフッ素ピークの挙動（保持時間、面積値及びピーク形状）に変動はみられず、前項の検討結果と同様、妨害ピーク（保持時間 9.94~9.95 分、面積値 0.23~0.24 $\mu\text{S}\times\text{min}$ ）の影響によりフッ素ピーク面積値（0.12 $\mu\text{S}\times\text{min}$ 程度）が空試験のフッ素ピーク面積値（0.08 $\mu\text{S}\times\text{min}$ ）と比較して増加する傾向がみられた。

以上のことから、EDA 溶液調製後の経過時間と EDA 由来の妨害ピークの挙動に関連性は認められなかった。

なお、告示法では EDA 溶液について、調製後 1 カ月以内に使用するよう規定されている。当所において、調製後 1 カ月~2 年間保存していた EDA 溶液の容器内を確認したところ、析出物や沈殿等外観上の変化はみられなかった。また、これらを添加した水道水の遊離残留塩素濃度は、すべて定量下限値（0.05 mg/L）未満であり、参考のため分析した塩素酸についても、空試験の測定結果と比較して差異はみられなかった。

3. 市販 EDA の容器形態の検討

25 mL ねじ口瓶入りの EDA と 2 mL アンブル入りの EDA を用いてそれぞれ EDA 溶液を調製し、超純水及び水道水に添加して比較した。その結果、超純水を用いた試料において、EDA 由来の妨害ピークの保持時間はいずれも 9.65 分程度、面積値は 0.017~0.020 $\mu\text{S}\times\text{min}$ 、水道水を用いた試料において、妨害ピークの保持時間は 9.66~9.67 分、面積値は 0.23~0.24 $\mu\text{S}\times\text{min}$ 、フッ素ピークの保持時間は、9.95 分程度、面積値はいずれも 0.12 $\mu\text{S}\times\text{min}$ であり、容器形態による差異は認められなかった。

4. 市販 EDA の製造メーカーの検討

富士フィルム和光純薬製 EDA と関東化学製 EDA から調製した EDA 溶液をそれぞれ超純水及び水道水に添加し比較したところ、超純水試料において、妨害ピークの保持時間はいずれも 9.65 分程度、面積値は 0.017~0.018 $\mu\text{S}\times\text{min}$ 、水道水試料において、妨害ピークの保持時間は 9.66 分程度、面積値は 0.23~0.24 $\mu\text{S}\times\text{min}$ 、フッ素ピークの保持時間は 9.95 分程度、面積値はいずれも 0.12 $\mu\text{S}\times\text{min}$ であり、製造メーカーによる差異はみられないことが確認された。

まとめ

イオンクロマトグラフを用いた水道水の陰イオン類分析において、EDA 由来の妨害ピークによりフッ素の定量が困難となる事例が報告されている。本研究では、妨害ピーク及びフッ素ピークの生成挙動が、市販 EDA 容器の開封後の経過時間、EDA 溶液調製後の経過時間、市販 EDA の容器形態及び製造メーカーによりどのような影響を受けるか検討を行った。その結果、両ピークはこれらの条件の影響を受けることなく一定であることが確認された。

従って、妨害ピークによるフッ素定量への影響を低減するには、本検討項目とは異なるアプローチが必要であると考えられた。

令和 2 年 4 月 1 日付けで告示法が改正され、試料に添加する EDA 濃度を従来の 1/10 まで減量することが可能となったほか、新たに脱塩素剤としてチオ硫酸ナトリウムを選択できるようになった。今回の改正により、当所をはじめ EDA 由来の妨害ピークの影響でフッ素の定量に苦慮していた分析機関は、測定条件に合わせた適切な脱塩素剤を採用することができるようになることから、フッ素を含めた陰イオン類一斉分析の定量性の向上につながることを期待される。

引用文献等

- 1) 水道法第 4 条第 2 項の規定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
- 2) 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,最終改正令和 2 年 4 月 1 日
- 3) 公益社団法人日本水道協会：上水試験方法,2011 年版
- 4) 益崎大輔,北川康人,原郁夫,吉村誠司,田中航也,服部晋也,北本靖子,森口泰男：イオンクロマトグラフによる亜硝酸態窒素微量分析の留意点,水道協会雑誌,第 83 巻,第 6 号(第 957 号)(2014)
- 5) 石橋健二,東田恭明,藤田卓也,東出大輔,森本俊夫,伊佐治知明,木村謙治,浅見真理,安藤正典：イオンクロマトグラフ法による塩素酸及び亜塩素酸の分析方法の検討,第 58 回全国水道研究発表会,平成 19 年度,8-31(2007)
- 6) Daniel P.Hautman and David J.Munch : Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Method 300.1,NATIONAL EXPOSURE RESEARCH LABORATORY OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY CINCINNATI, OHIO(1997)
- 7) Daniel P.Hautman and Michele Bolyard :Using Ion Chromatography to Analyze Inorganic Disinfection By-products,Journal American Water Works Association Vol.84,No.11,88-93 (1992)
- 8) 日本ダイオネクス株式会社：APPLICATION REPORT AR046YS-0142(2007)

- 9) サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社：
Application Note IC14011(2014)
- 10) 水道水質基準項目への塩素酸の追加に関する「水質基準に関する省令」等の一部改正案に関する意見募集の結果について,厚生労働省健康局水道課,平成 19 年 10 月 26 日
- 11) 豊崎緑,本島しのぶ,橋本博之,遠藤幸男：水道水中の陰イオン類一斉分析における妨害ピークの挙動と脱塩素剤の検討,水道協会雑誌,第 89 巻,第 11 号(第 1034 号)(2020)
- 12) 豊崎緑,横山結子,本島しのぶ,岸田一則：飲料水中の陰イオン類の定量に及ぼす脱塩素剤の影響と分析条件の検討,第 55 回全国衛生化学技術協議会年会要旨集(2018)
- 13) 毒物及び劇物指定令の一部改正等について (通知),厚生労働省医薬・生活衛生局長,薬生発 0629 第 1 号,平成 30 年 6 月 29 日
- 14) IPCS UNEP//ILO//WHO 国際化学物質簡潔評価文書
Concise International Chemical Assessment Document No.15
1,2-Diaminoethane (Ethylenediamine) EDA (1999)
- 15) 千葉県営水道水質検査結果,千葉県企業局水道部浄水課 (URL : <https://www.pref.chiba.lg.jp/suidou/jousui/suishitsu/kensa/index.html>)
- 16) 千葉県水道局水道部：平成 29 年度水質年報第 42 号