

イオンクロマトグラフィーの工場排水への適用について

Ion Chromatography for Wastewater

柴田 幸雄 Yukio SHIBATA
 野村 博 Hiroshi NOMURA
 村岡 博司 Hiroshi MURAOKA

1 はじめに

水質汚濁防止法では工場・事業場等の排水について、主な検定方法としてJIS-K-0102「工場排水試験方法」(以下規格とする)を規定している。

このJIS-K-0102については平成5年1月に改正され、電気加熱原子吸光法(フレイムレス原子吸光法)、ICP発光分析法及びイオンクロマトグラフ法が採用された。

新たに採用されたイオンクロマトグラフ法(以下IC法とする)は環境測定分野、特に大気部門では早くから採用され¹⁾、浮遊粒子状物質やばいじんの組成分析^{2) 3)}、酸性雨の成分分析⁴⁾等によく用いられている測定法である。また水質部門でも有機塩素化合物の地下水汚染調査において、地下水の系統確認方法⁵⁾として有用な測定方法となっている。しかし、工場排水についてはIC法のJIS⁶⁾化が遅かったこと、測定対象物質が水質汚濁防止法の規制対象項目でないこと、工場排水には比較的懸濁物が多く、また試料濃度が高いこと等の理由からこれまであまり用いられて来なかった。

そこで、今回の改正でIC法が採用されたのを機会に実際の工場排水を用い、このIC法と従来のJIS-K-0102等で採用されてきた方法(以下従来法とする)について測定値の比較、排水に含まれる有機物、その他妨害物質による分析上の問題点等について検討を行った。

なお、今回の改正でIC法が規格に採用された項目はCl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na、K、NH₄⁺である。

2 方法

実際の工場排水を試料として、IC法と従来法とで定量分析を行いその結果について比較を行った。

2.1 分析対象試料

分析対象試料は水質汚濁防止法及び神奈川県公害防止条例で規制対象となっている特定施設からの排水を用いた。業種及び試料数は表1に示す。

2.2 分析項目及び分析方法

従来法とする分析方法を表2に示した。

ここで示したように、従来法は基本的にはJIS-K-0102に規定された方法を用いたが、Na、K、

表1 分析試料

事業種名	試料数
小麦粉製造業	1
パルプ、紙製造業	1
合成樹脂製造業	8
合成ゴム製造業	3
合成洗剤製造業	2
石油化学工業及び有機化学工業	27
石油精製業	5
ガラス製品製造業	3
セメント製品製造業	1
窯業原料精製業	1
鉄鋼業	11
非鉄金属製造業	1
金属製品製造業	1
酸・アルカリによる表面処理業	20
電気めっき業	8
自動車整備業	1
自動式車両洗浄施設(鉄道)	1
産業廃棄物処理業	1
試験、研究所	2
し尿処理施設	7
合 計	105

表2 分析項目及び分析方法

項 目	分 析 法 (従来法)
Na	フレイム原子吸光法
K	フレイム原子吸光法
Ca	フレイム原子吸光法
Mg	フレイム原子吸光法
NH ₄ ⁺	インドフェノール法(蒸留処理・無)
Cl ⁻	硝酸銀滴定法(モール法)
NO ₂ ⁻	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
NO ₃ ⁻	Cu-Cd カラム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
SO ₄ ²⁻	クロム酸バリウム法

Ca, MgについてはJISに規定されているフレイム光度法(炎光光度法)より,新たに採用されたフレイム原子吸光法がより分析精度が良いことから,従来法としてはフレイム原子吸光法を採用した。

またCl⁻の従来法では硝酸銀滴定法の指示薬としてフルオレセインを用いる方法(Fajans法)で規定されているが,試料中に他の塩類が多量に共存し,終点が明瞭でない(変色しない等)ことから,クロム酸カリウムを指示薬とするモール法を用いた。

なお,F⁻, Br⁻, PO₄³⁻については実試料分析結果から,低濃度あるため従来法での分析では不検出となること,またCN⁻についてはIC法で分析可能であるが,電気化学検出器を用いるカシアン酸として定量する^{7),8)}方法であり,IC法の利点である簡便性が失われる方法なので検討項目から外した。

2.3 試料処理および分析条件

分析に当たっては以下に示す前処理を行い,各成分ごとに示す分析条件によって行った。

2.3.1 試料前処理

試料中の懸濁物は孔径0.22μmのメンブランフィルター(規格では0.45μm)でろ過除去した後,IC法用には電気伝導率が10mS/m以下となるように,また従来法では各成分ごとに分析法

に適した濃度まで希釈した。

2.3.2 IC法分析条件

装 置 : IC-7000(横河アナリティカルシステムズ)
検 出 器 : 電気伝導度検出器

陽イオン分析

プレカラム : ICS-C2 G
分離カラム : ICS-C25
溶 離 液 : 5 mmol 酒石酸
 1 mmol 2,6ピリジンカルボン酸

流 量 : 1.0 ml/min

サプレッサー : 無し

試 料 量 : 50 μl (自動注入装置 AS-7000)

恒温槽温度 : 40℃

陰イオン分析

プレカラム : ICS-A2 G
分離カラム : ICS-A23
溶 離 液 : 2.5 mmol Na₂CO₃/1.0 mmol
 NaHCO₃

流 量 : 1.0 ml/min

サプレッサー : 有り

再 生 液 : 15 mmol/L H₂SO₄ 1.0 ml/min

試 料 量 : 50 μl (自動注入装置 AS-7000)

恒温槽温度 : 40

定 量 法 : クロマトグラムからピーク面積を
 求め検量線法により算出

使用検量線範囲

Na	: 0.2~20 mg/l
K	: 0.5~20 mg/l
Ca	: 0.5~30 mg/l
Mg	: 0.5~20 mg/l
NH ₄ ⁺	: 0.2~10 mg/l
Cl ⁻	: 0.2~20 mg/l
NO ₂ ⁻	: 0.3~15 mg/l
NO ₃ ⁻	: 0.6~50 mg/l
SO ₄ ²⁻	: 0.8~50 mg/l

2.3.3 従来法の分析条件

Na

本実験では精度に優れたフレイム原子吸光法を用い、バックグラウンド補正には偏光ゼーマン法を用いた。

検量線 : 0.5~4.0mg/l

K

規格に従いフレイム原子吸光法を用い、バックグラウンド補正には偏光ゼーマン法を用いた。

検量線 : 0.5~5.0mg/l

Ca

規格に従いフレイム原子吸光法を用い、バックグラウンド補正には偏光ゼーマン法を用いた。

なお、試料に塩酸とランタン溶液を添加した。

検量線 : 0.5~5.0mg/l

Mg

規格に従いフレイム原子吸光法を用い、バックグラウンド補正には偏光ゼーマン法を用いた。

なお、試料に塩酸とランタン溶液を添加した。

検量線 : 0.05~1.0mg/l

NH₄⁺

オートアナライザによりインドフェノール法で行った。規格では前処理として蒸留処理することになっているが、本実験ではIC法に合わせろ過のみ行った。従ってIC法とほぼ同時分析を行った。

検量線 : 0.1~1.0mg/l

Cl⁻

本実験では下水試験法⁹⁾の硝酸銀滴定法(モール法)を用い、クロム酸カリウム溶液を指示薬として0.01N硝酸銀溶液で滴定した。

空試験には希釈用に用いた超純水を供したところ、変色が認められないので空試験値=0mlとした。

NO₂⁻

オートアナライザによるナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いた。

検量線 : 0.1~15mg/l

亜硝酸イオンは変化しやすいのでIC法と並行して同時分析を行った。

NO₃⁻

オートアナライザによる銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いた。

検量線 : 0.1~15mg/l (NO₂⁻)

SO₄²⁺

規格に従い、クロム酸バリウム吸光光度法を用いた。

検量線 : 5~50mg/l

3 結果及び考察

3.1 電気伝導度及び希釈倍率

イオンクロマトグラフ法においては添加する試料中のイオン量が分離カラムのイオン交換容量を越えるとイオン種の分離ができないう、溶出時間が変動する等分析精度に影響する。そこで規格では試料の適正濃度の目安として電気伝導率により試料調整(10mS/m以下)することを定めている。

本実験では分析対象とした工場排水105試料について電気伝導率を測定し希釈倍率を求めた。これを表3に示した。

また従来法でも分析試料濃度を定量範囲内に調整する必要があり、成分ごとの希釈倍率について表4に示した。

表3 試料の電気伝導率

電気伝導率(mS/m)	希釈倍率	試料数	頻度(%)
<10	1	5	4.8
10-20	2	16	15.2
20-50	5	29	27.6
50-100	10	12	11.4
100-200	20	8	7.6
200-500	50	9	8.6
500-1000	100	4	3.8
1000-2000	200	1	0.9
1000-5000	500	21	20

平均希釈倍率 114

表4 従来法における試料調整

希釈倍率	試料数					
	Na	K	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	1	32	0	0	59	47
2, 5	3	41	44	2	6	11
10	28	4	18	39	5	17
20, 50	25	5	19	37	10	6
100	11	21	21	4	3	24
200, 500	12	2	2	0	22	0
>1000	25	0	1	23	0	0
平均希釈倍率	890	33	49	830	110	27

表3からIC分析を行う場合試料の濃度調整をせずに分析できるのは105試料中5試料で全試料の5%足らずで、ほとんどの試料について希釈調整が必要であった。特に2倍及び5倍の希釈を必要とする試料がほぼ半数であった。また21試料については500倍の希釈が必要があった。この試料はNaとCl⁻が高濃度であることから、海水が混入しているものと思われる。

また従来法においても同様に、各成分により希釈倍率は異なっている。

3.2 成分ごとの従来法との比較

各成分ごとにそれぞれの分析法で得られた定量値について散布図を求めた。

なお、本実験では試料をそれぞれの分析法に適した濃度に希釈調整しているため、散布図の作成における定量値は、基準とする分析法(X軸)で行った希釈率に換算したものをを用いた。

また定量値の取扱いにおいてはIC法、原子吸光法共に便宜上有効数字3桁、小数以下2桁とした。

3.2.1 Na

IC法を基準とした場合を図1に示した。相関係数0.998、回帰式 $Y=0.960X+0.308$ と良い関係を示していた。

またフレーム原子吸光法を基準とした場合を図2に示した。相関係数0.995、回帰式 $Y=0.983X+0.045$ と良い関係が得られた。従ってどちらを基準として評価した場合でも良い結果であることからIC法がフレーム原子吸光法と同じ結果が得られることが確認された。

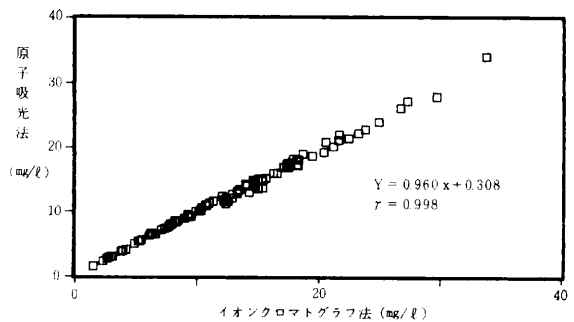


図1 分析法比較・Na

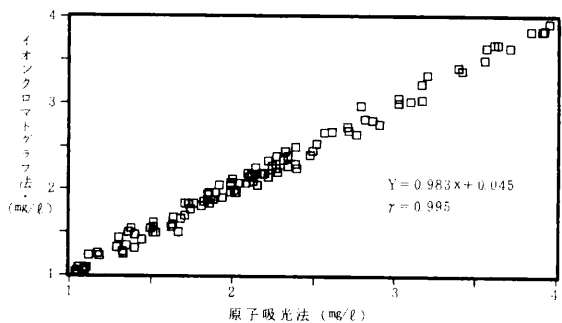


図2 分析法比較・Na

3.2.2 K

IC法とフレーム原子吸光法との定量値の関係をNaの場合と同じように散布図に示した。IC法

を基準とした場合を図3に、フレイム原子吸光法を基準とした場合を図4に示した。

IC法を基準とした場合は相関係数0.990と良い相関であるが、フレイム原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.787で、あまりよい相関ではなかった。その原因としては、1mg/l以下の濃度においてはIC法がフレイム原子吸光法に対して高い値を示すことに起因すると思われる。

そこで本試験におけるIC法の検量線最低濃度0.5mg/l以下の試料について棄却して散布図を作成し図5、6に示した。IC法での定量値は0.50~2.55mg/l、フレイム原子吸光法での定量値は0.94~4.90mg/Lで、IC法を基準とした場合は相関係数0.993、回帰式 $Y = 0.937X + 0.080$ であった。

また、フレイム原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.978、回帰式 $Y = 0.897X + 0.170$ となり、両法の相関は非常に良くなった。従ってIC

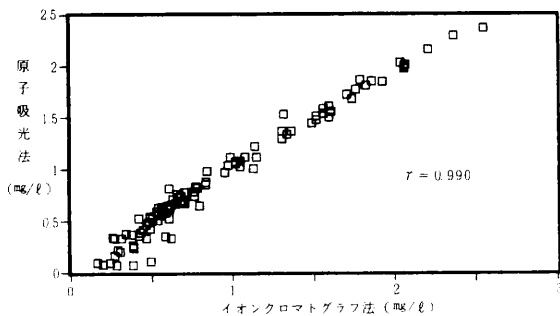


図3 分析法比較・K

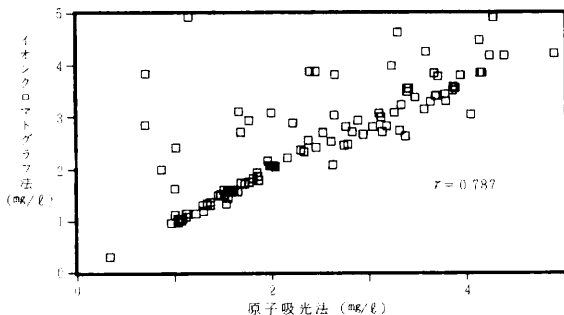


図4 分析法比較・K

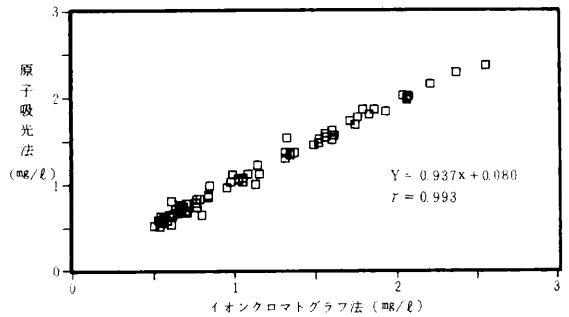


図5 分析法比較・K

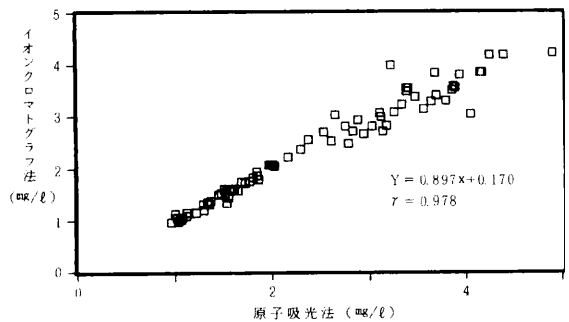


図6 分析法比較・K

法定量値の0.5mg/l以下のものには誤差の割合が大きかった。

このことからIC法測定における低濃度(0.05mg/l以下)試料については、その濃度範囲に合った検量線を作成し定量する必要があると思われる。

次にフレイム原子吸光法については干渉抑制剤としてCsを添加した場合についても検討した。IC法との関係はCsを添加しない場合と同様にIC法での定量値0.5mg/l以下の試料を棄却した場合、フレイム原子吸光法を基準とした相関係数は0.985、回帰式 $Y = 1.04X + 0.014$ となり、Cs添加した方がよりIC法との対応が良くなった。

以上のことからIC法がフレイム原子吸光法と同様な結果が得られることが確認された。しかしIC法分析の場合は0.5mg/l以下の低濃度においては低濃度用の検量線を作製する必要があると思われる。

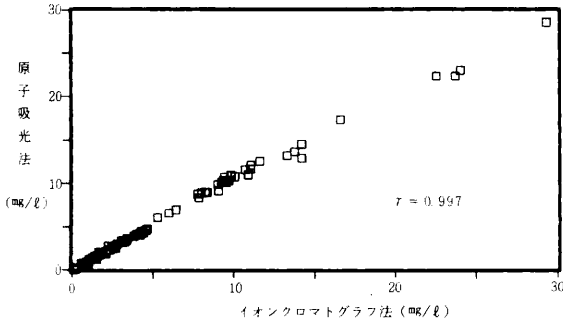


図7 分析法比較・Ca

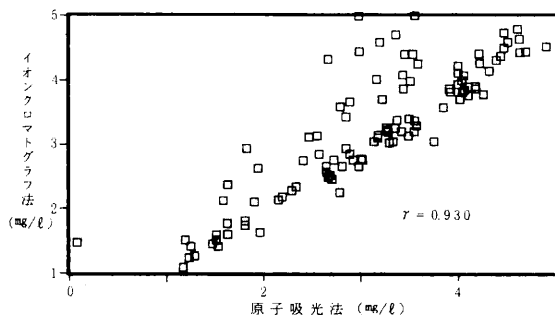


図8 分析法比較・Ca

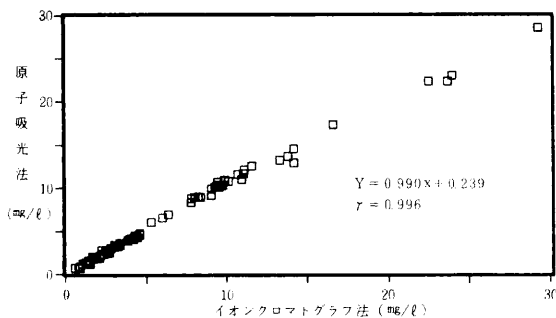


図9 分析法比較・Ca

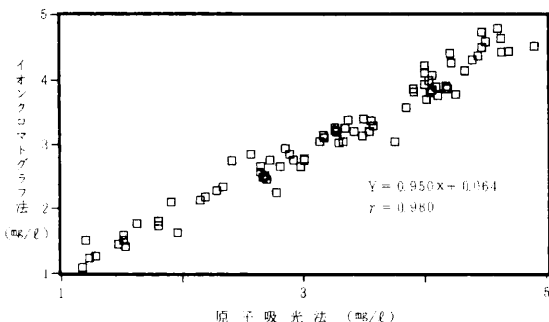


図10 分析法比較・Ca

3.2.3 Ca

IC法とフレイム原子吸光法との定量値の関係についての散布図をIC法を基準とした場合は図7に、原子吸光法を基準とした場合を図8に示した。IC法を基準とした場合は相関係数 0.997と良い相関であるが、原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.930でありよい相関ではなかった。

そこでKの場合と同様に1.0mg/l以下の試料について棄却して散布図を作成し図9,10に示した。その結果IC法を基準とした場合の相関係数は0.996, 回帰式 $Y=0.990X+0.239$ となり、またフレイム原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.981, 回帰式 $Y=0.950X+0.064$ で良い相関を示した。

以上の結果からIC法がフレイム原子吸光法と同様な結果が得られることが確認された。またIC法については1mg/l以下の試料に対しても低濃度用の検量線を作製する必要があると思われる。

3.2.4 Mg

IC法とフレイム原子吸光法との定量値の散布図でIC法を基準とした場合を図11に、原子吸光法を基準とした場合を図12に示した。IC法を基準とした場合は相関係数0.998, 原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.957であった。

この様にフレイム原子吸光法を基準とした場合は良い相関を示しているが、数試料については良い対応は得られなかった。従ってKやCaの場合と同様にIC法の0.10mg/l以下の試料について棄却して散布図を作成し図13,14に示した。IC法を基準とした場合の相関係数は0.998, 回帰式 $Y=1.01X+0.03$ となり、フレイム原子吸光法を基準とした場合は相関係数0.994, 回帰式 $Y=1.02X-0.01$ であった。

以上IC法がフレイム原子吸光法と同様な結果が得られることが確認された。またMgについても0.1mg/l以下の試料に対しては低濃度用の

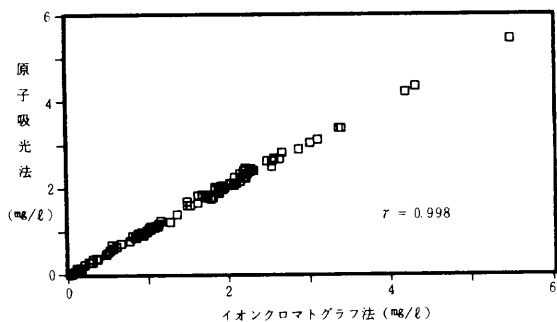


図 11 分析法比較・Mg

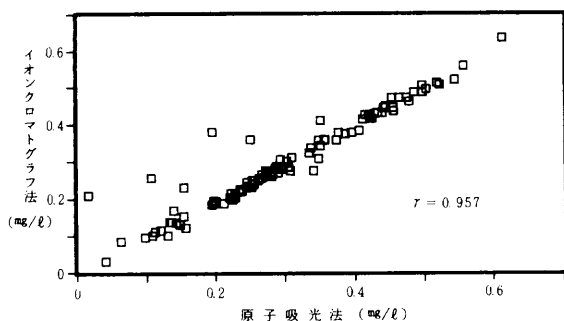


図 12 分析法比較・Mg

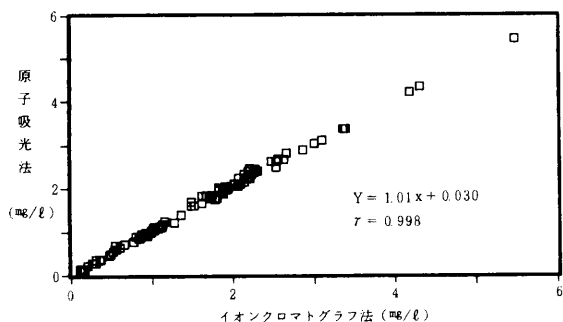


図 13 分析法比較・Mg

検量線を作製する必要があると思われる。

3.2.5 NH₄⁺

NH₄⁺は不安定で変化しやすいため、IC法の希釈試料を分取し同一時に分析を行った。

規格ではIC法の定量下限値を0.1mg/lと規定していること、またIC法ではNH₄⁺はNa⁺とピークが隣接しておりピーク分離が難しく誤差を生じやすい¹⁾ことから、本実験ではIC法での結果が0.1mg/l以下のデータについては棄却した。

この結果について散布図を求め図15に示した。相関係数0.999、回帰式Y=0.985X+0.010と良い関係が得られた。

また、1mg/l以下の低濃度における散布図を図16に示した。

以上IC法と従来法とは良い関係が得られIC法の適用は可能と思われるが、試料の希釈調整によ

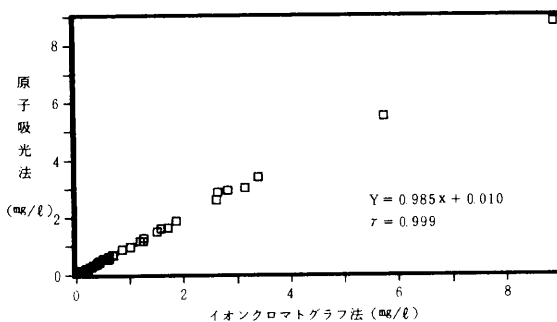


図 15 分析法比較・NH₄⁺

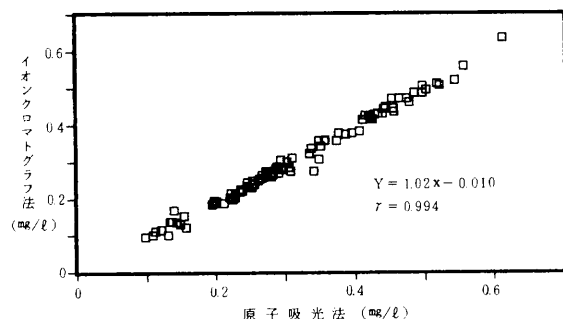


図 14 分析法比較・Mg

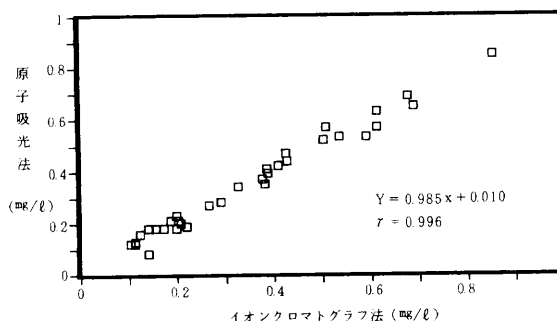


図 16 分析法比較・NH₄⁺

り不検出となる可能性が高いこと、Naとピークが隣接しているためその影響を受け易いことに注意が必要である。

3.2.6 Cl^-

硝酸銀滴定法では試料溶液 50 ml 中に Cl^- が 10mg 以下になるように希釈調整し、滴定を行った。

IC法と硝酸銀滴定法との定量値の関係の散布図でIC法を基準とした場合は図17に、硝酸銀滴定法を基準とした場合は図18に示した。なおIC法において検量線の範囲を外れる結果については棄却した。

IC法を基準とした場合は相関係数 0.997、回帰式 $Y=0.994X+0.337$ であった。

硝酸銀滴定法を基準とした場合は相関係数 0.994、回帰式 $Y=0.974X+0.716$ であった。相関係数、回帰式ともに良い関係を示した。

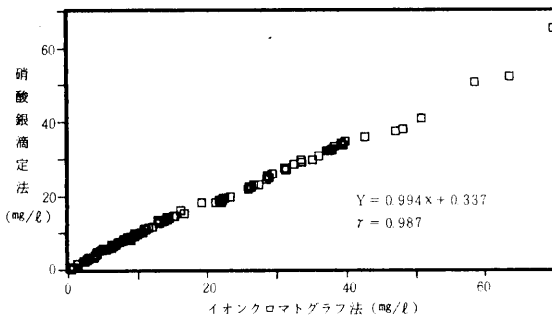


図17 分析法比較・ Cl^-

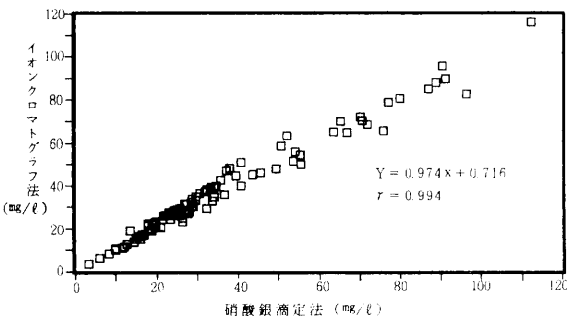


図18 分析法比較・ Cl^-

また、IC法において検量線の範囲 $20\text{mg}/\ell$ を外れる結果についても散布図求めたところ、IC法を基準とした場合は相関係数 0.991、回帰式 $Y=0.859X-0.084$ であった。 $20\text{mg}/\ell$ 以上の結果では測定法には良い相関があるが硝酸銀滴定法>IC法の関係があった。

従ってIC分析を行う場合、試料濃度は $20\text{mg}/\ell$ 以下になるように希釈するか、または $20\text{mg}/\ell$ 以上については別途検量線を作成する必要があると思われる。

なお、規格においては検量線の範囲を $0.05\sim 25\text{mg}/\ell$ と規定している。

3.2.7 NO_2^-

NO_2^- は不安定で変化しやすいためIC法の希釈試料を分取し、同一時に分析を行った。

IC法では表3に示した希釈率の試料に対し定量出来たのは105試料中半数の53試料で、そのほとんどは $0.5\text{mg}/\ell$ 以下の低濃度であった。

また従来法のナフチルエチレンジアミン吸光度法でも定量することが出来たのは7試料のみであった。

本項目は同一試料を用いたため従来法においては適切な濃度で試料調整が出来ず、またIC法においても105試料中101試料は $0.5\text{mg}/\ell$ 以下の低濃度のためIC法と従来法の対比は行なえなかった。

なお、IC法で実試料を分析する場合に Cl^- と NO_2^- のピークが隣接し感度は Cl^- が NO_2^- の1.5倍あること、試料中の NO_2^- 濃度は定量下限値レベル ($0.1\text{mg}/\ell$) であるのに対し Cl^- は $10\sim 300$ 倍またはそれ以上であるため定量時のピーク分離等の処理による誤差に注意する必要がある。

3.2.8 NO_3^-

IC法と還元NEDA法との定量値の関係を図19に示した。本項目は同一希釈試料をそれぞれ分析しているので散布図は図19のみである。

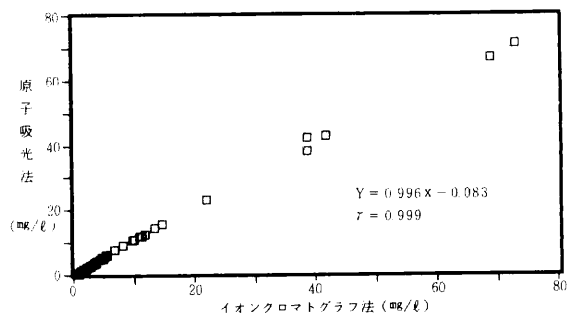


図 19 分析法比較・NO₃

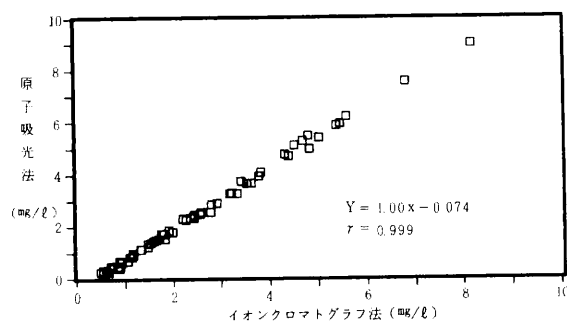


図 20 分析法比較・NO₃

相関係数は 0.999, 回帰式 $Y = 0.996X - 0.083$ と良い関係が得られた。図 19 では定量値が 10 mg/l 以下に集中しているのので、その部分についての散布図を図 20 に示した。

相関係数 0.999, 回帰式 $Y = 1.00X - 0.074$ と良い関係得られた。従って IC 法が還元 NEDA 法と同様な結果が得られることが確認された。

3.2.9 SO₄²⁻

規格ではクロム酸バリウム法の定量範囲は 5~50mg/l (試料 10ml 中に 50~500 μg) とされているが、本試験においては 10mg/l 以下では分析感度、精度ともに劣ることから、結果からは棄却した。それぞれの分析法で得られた定量値について散布図を求めた。

IC 法を基準とした場合を図 21 に示し、クロム酸バリウム法を基準とした場合を図 22 に示した。IC 法を基準とした場合の相関係数は 0.996,

回帰式 $Y = 0.985X + 0.734$ であった。

また、クロム酸バリウム法を基準とした場合の相関係数は 0.981, 回帰式 $Y = 0.935X + 0.302$ であった。両方とも相関係数, 回帰式ともに良い関係が得られ IC 法がクロム酸バリウム法と同様な結果が得られることが確認された。

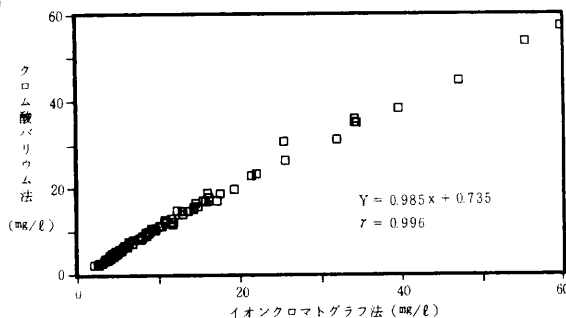


図 21 分析法比較・SO₄

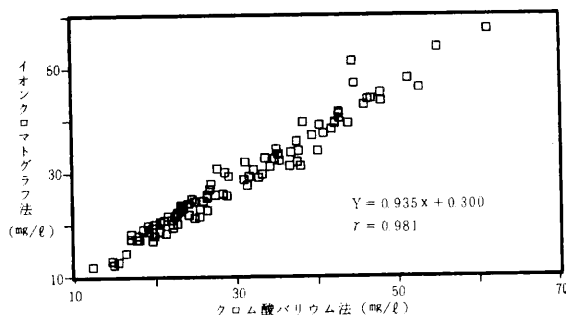


図 22 分析法比較・SO₄

3.3 定量値の安定性

本試験において 105 の試料について陽イオン、陰イオンの分析を行ったが、クロマトグラム上では波形異常, 分離異常, リテンションタイムの短縮, バックグラウンドの変動等の異常は認められなかった。

また標準溶液の定量値について分析はじめと終わり (約 30 時間後) の変動は以下のものであった。

定量値からのカラムの変化については認められなかった。

表5 定量値の変度

成分	分析開始時, ppm	分析終了時, ppm	変動率(%)
Na	7.85	8.16	3.9
K	20.2	20.5	1.5
Ca	20.0	20.1	0.5
Mg	20.0	20.0	0.0
NH ₄ ⁺	8.04	8.16	1.5
Cl ⁻	10.2	10.2	0.0
NO ₂ ⁻	15.5	15.5	0.0
NO ₃ ⁻	30.9	31.1	0.6
SO ₄ ²⁻	40.3	40.5	0.5

4 まとめ

- (1) 工場排水をIC法で分析する場合、前処理として電気伝導率を測定し希釈調整を行うが、通常2~100倍程度の希釈を必要とする。また海水混入試料については500倍程度の希釈が必要である。
- (2) 希釈調整した試料について本試験で検討した結果、Na, K, Ca, Mg, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻は定量可能であった。
- (3) IC法と従来法との比較において、IC法は相関係数は0.993~0.999、回帰係数は0.938~1.01、と良好な関係が得られ、従来法と同様な結果が得られることが確認された。
なお、K, Ca, Mg, NH₄⁺の1mg/l以下の試料については低濃度域での検量線を作成する必要がある。
- (4) 本試験においてはIC法で工場排水を分析することによるクロマト異常、カラム異常等の分析上の問題点は認められなかった。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局：大気汚染物質測定法指針，昭和62年3月
- 2) 早坂孝夫，小池順一，井上康明，林 久緒，黒沢芳則：幹線道路沿道大気中での浮遊粉じ

んの特徴について、川崎市公害研究所年報，13，5~12（1986）

- 3) 柴田幸雄，井上俊明，松尾清孝，林 久緒，黒沢芳則：固定発生源から排出されるばいじんの成分組成について、川崎市公害研究所年報，11，59~71（1984）
- 4) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル，昭和63年3月
- 5) 吉川サナエ，山本順昭，櫻木 進，横田 覚：川崎市における地下水中の低沸点有機塩素化合物の調査結果，水質汚濁研究，14，876~882（1991）
- 6) 日本規格協会：イオンクロマトグラフ分析通則 JIS K 0127（1992）
- 7) Makoto Nonomura, Toshiyuki Hobo: Ion chromatographic determination of cyanide compounds by chloramin-T and conductivity measurement, *Journal of Chromatography*, 465 (2), 395~401 (1989)
- 8) 古塩英世，畑 憲治：イオンクロマトグラフィーによるシアン化合物の定量，川崎市公害研究所年報，17，34~37（1991）
- 9) (社)日本下水道協会：下水試験法，172~174（1984），
- 10) 安藤 良，松井義雄，小島節子（名古屋市公害研究所）：サプレッサー型イオンクロマトグラフィーの環境水および工場排水中のアンモニウムイオン測定への適用，用水と排水，33 (3), 194~198 (1991)