

雨水分析におけるイオンクロマトグラフ法と従来法の比較

Comparison of Analytical Results in Rain by Ion Chromatography with Conventional Method

島田 ひろ子 Hiroko SHIMADA
張山 嘉道 Yoshimichi HARIYAMA

1 はじめに

当研究所では雨水中のイオン分析の方法として、従来は陰イオン分析にはイオンクロマトグラフ法(以下IC法)を、また陽イオン分析には NH_4^+ はインドフェノール法、その他のイオンについては原子吸光法を用いてきた。

しかしながら、近年雨水分析におけるIC法の有用性について多くの報告¹⁾²⁾³⁾⁴⁾がなされてきているので、当研究所においても1価および2価の全イオン成分の分析についてIC法に変更することにし、今回雨水の実試料についてIC法と従来法との比較を行ったのでその結果について報告する。

2 実験内容

2.1 装置

(1) 従来法

イオンクロマトグラフ法：Dionex社製 2010i

原子吸光法：日立 180-80 偏光ゼーマン

インドフェノール法：TECHNICON AUTO
Analyzer II

(2) IC法

イオンクロマトグラフ：横河 IC7000P-A2-C1/
V2/DG/IF/SV

オートサンプラー：横河 AS7000D/VL

ワークステーション：横河 WS7000-3M5/2P

2.2 試薬

(1) 標準液

イオンクロマトグラフ法、インドフェノール法：

イオンクロマトグラフ用標準液(和光純薬)1000 ppmを超純水で希釈して調製。

原子吸光法：原子吸光用標準液(和光純薬)

1000ppmを環境庁のマニュアル⁵⁾に添って希釈し調製。

(2) 溶離液

Dionex用：特級 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを純水で希釈し調製。

横河用：イオンクロマトグラフィー用 1 mol / l 炭酸ナトリウム溶液、炭酸水素ナトリウム溶液、酒石酸溶液(関東化学)および特級 2, 6ピリジンジカルボン酸(和光純薬)を超純水で希釈し調製。

(3) 除去液

1 N 硫酸溶液(関東化学)を希釈し調製。

(4) その他

特級試薬を純水で希釈。

2.3 カラム条件等

Dionex ; 陰イオン

カラム : IonPac AG4+AS4

溶離液 : 2.25mM Na_2CO_3 / 2.8mM NaHCO_3
1.5ml / min

除去液 : 0.025N H_2SO_4

サンプルループ : 50 μ l

横河 ; 陰イオン

カラム : ICS-A2G+ICS-A23

溶離液 : 2.5mM Na_2CO_3 / 1.0mM NaHCO_3
1.0ml / min

除去液 : 15mM H_2SO_4

サンプルループ：50 μ l

横河；陽イオン

カラム：ICS-C2G+ICS-C25

溶離液：5mM 酒石酸/1mM 2, 6-ピリジン
ジカルボン酸

1.0ml/min

サンプルループ：50 μ l

2.4 試料及び分析内容

雨水 20 試料（自動式湿性試料：2 か所 4 試料
ずつ、自動式乾性水溶性試料：2 か所 4 試料ずつ、
ろ過式ろ液試料：1 か所 4 試料）について以下の
成分分析を行った。

(1) 陰イオン

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-

陰イオンについてはメーカーの異なる 2 種の機
器を用い、IC 法での溶離液等の条件の違いによ
る測定値の差について検討した。

(2) 陽イオン

NH_4^+ についてはインドフェノール法と IC 法
とを比較し、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ は原子吸光
法と IC 法とを比較した。原子吸光法の分析条件
としては air-C₂H₂ フレームを用い、 Mg^{2+} 及び
 Na^+ の分析は直接法で、また Ca^{2+} 及び K^+ 分析に
あたっては干渉除去剤としてそれぞれ $LaCl_3$,

$CsCl$ を添加する方法をとった。

3 結果および考察

従来法との比較試験の結果を表 1, 図 1 に示し
た。

(1) 陰イオン

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- のいずれのイオンも 1 %
有意水準で正の相関を示し、回帰直線の傾きも 1
に近かった。したがって、メーカー、カラム条件
等の違いによるこれらの陰イオンの分析値の差は
ほとんど認められなかった。

(2) NH_4^+

インドフェノール法と IC 法との比較を行った。
相関は 1 % 有意水準で正の相関を示し、回帰直線
の傾きは 1.11 であった。相関係数は 0.9596 で他
の成分に比べると分析値が多少ばらついているも
ののおおむね良好な結果であった。

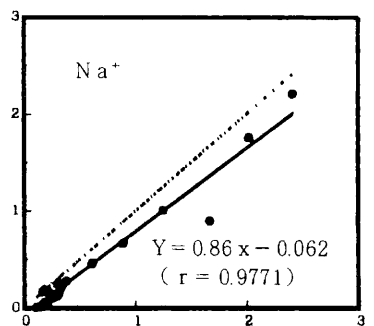
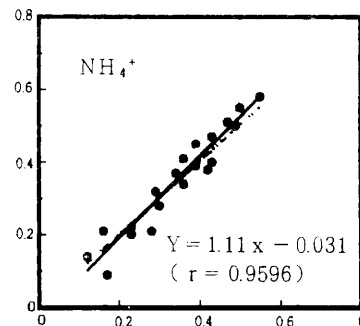
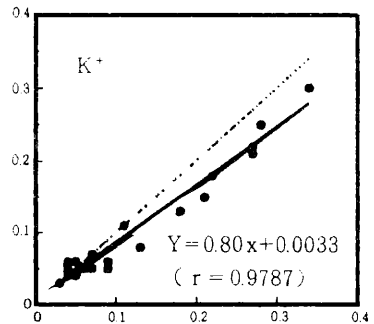
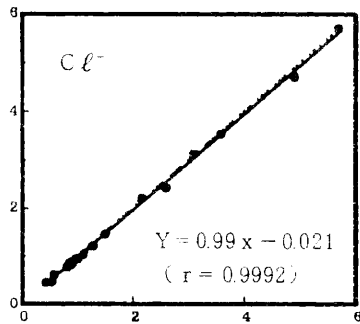
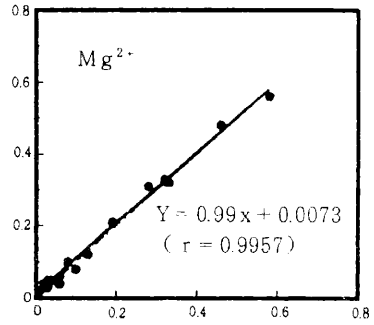
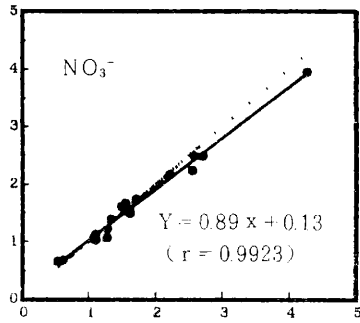
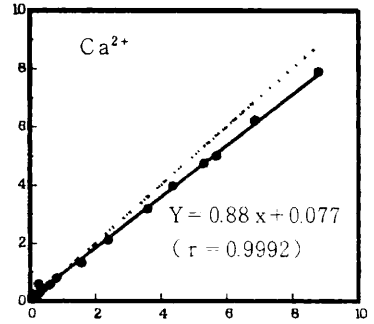
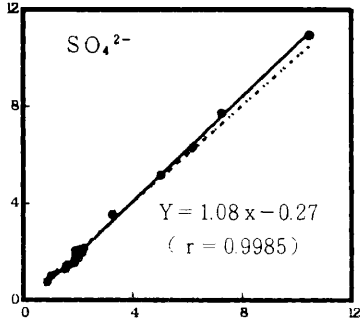
(3) Ca^{2+} , Mg^{2+}

原子吸光法と IC 法との比較を行った。IC 法は
いままで一般的であった 1, 2 価別の流路で分析
する方法や流路の途中で溶離液を替える方法でな
く、同じ流路、同じ溶離液を使用する同時分析を
行った。相関は 1 % 有意水準で正の相関があり、
回帰直線の傾きは Ca^{2+} が 0.88, Mg^{2+} が 0.99 と
良好であった。

表 1 IC 法と従来法の比較

イオン	IC法 (μ g/ml)	従来法 (μ g/ml)	IC法/従来法
SO_4^{2-}	2.92 \pm 2.63	2.96 \pm 2.43	0.95
NO_3^-	1.62 \pm 0.76	1.68 \pm 0.85	0.99
Cl^-	1.68 \pm 1.50	1.71 \pm 1.51	0.97
NH_4^+	0.35 \pm 0.14	0.35 \pm 0.12	1.01
Ca^{2+}	1.93 \pm 2.39	2.09 \pm 2.70	1.25
Mg^{2+}	0.15 \pm 0.16	0.14 \pm 0.17	1.21
K^+	0.11 \pm 0.08	0.13 \pm 0.10	0.89
Na^+	0.46 \pm 0.60	0.62 \pm 0.68	0.67

IC法による濃度 (μg/ml)



従来法による濃度 (μg/ml)

図1 従来法とIC法の比較

ただし Ca^{2+} は高濃度領域で原子吸光法の方が高めの数値を示した。

(4) K^+ , Na^+

原子吸光法と IC 法との比較を行った。相関係数は他の成分同様良好であったが、回帰直線の傾きは K^+ が 0.80, Na^+ が 0.86 と原子吸光法の方が若干高めであった。

Na^+ は原子吸光法の場合直接法で行ったが、角脇の報告⁶⁾によれば直接法の場合共存物質の干渉により分析値が高めに出るとされているので今回の結果も原子吸光法の方に問題がある可能性もある。また標準液を希釈した超純水に若干 Na^+ が含まれているので、その影響などさらに検討を加えたい。

また両イオンとも検出限界付近の低濃度の試料が多く、2方法の比をみても結果があまり良くなかったことなどから、今後低濃度の試料について検討を続けたい。

4 まとめ

従来法と 1 価 2 価同時分析の IC 法を比較した結果、低濃度の Na^+ 等に若干差がみられたがおおむね良い結果が得られた。低濃度の Na^+ 等については今後検討を加えていきたいと考えている。

また、酸性雨に対する社会一般の関心が高まるにつれ分析試料数が増大していることを考えると、オートサンプラー、ワークステーションを組み合わせた今回の IC 法は、夜間でも連続測定が可能であり、試料も少量で済み、かつダイナミックレンジで前処理なしに一度に 1 価及び 2 価の全イオンを分析することができるなど、従来法に比べ非常に有用であった。

文 献

- 1) 矢本てるみ, 渡辺善徳: イオンクロマトグラフィーによる環境試料中の陽イオンの定量, 横浜市公害研究所報, 15, 189~194(1991).
- 2) 酸性雨調査法研究会編: 酸性雨調査法—試料

採取, 成分分析とデータ整理の手引き—, ぎょうせい, 215~217(1993).

- 3) 松本光弘: カラムスイッチング法を用いたイオンクロマトグラフィーによる雨水中の 1 価および 2 価の陽イオンの同時測定, 大気汚染学会誌, 27(5), 266~271(1992).
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨測定法に関する資料集, 94~99(1990.3).
- 5) 環境庁大気保全局編: 酸性雨調査マニュアル(改訂版), 平成2年3月.
- 6) 角脇 伶: イオンクロマトグラフィーによる雨水および大気エアロゾル水溶性成分中のカチオンの分析, 公害と対策, 23(12), 1167~1171(1987).