イオンクロマトグラフ法による雨水中の 陽イオン成分の一斉分析

口田 圭吾, 東海 敬一, 千葉 恵,
菊池 正行, 玉川 勝美, 加藤 丈夫
仙台市衛生研究所

(〒983 仙台市若林区卸町東2-5-10)

[平成5年7月9日受理]

Simultaneous determination of cations in rain water by Ion Chromatography

Keigo KUCHIDA, Keiichi TOKAI, Megumi CHIBA,
Masayuki KIKUCHI, Katsumi TAMAKAWA and Takeo KATO
Sendai Municipal Institute of Public Health
(2-5-10 Oroshimachi-higashi Wakabayashi-ku Sendai 983)

[Received July, 9, 1993]

Key Words: Ion chromatography, Cations, Rain water.

1. はじめに

これまで雨水中の陽イオン成分 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) の分析については原子吸光法や吸光光度法などにより測定するのが一般的であった。これらの方法は、ある程度のサンプル量 (5~20ml) を必要としており、採取口面積が1,000 cm^2 の雨水採取装置を用い、0.1mm降水以下といった極初期降雨に関する分析は困難であった。一方、陰イオンの測定に一般的に用いられているイオンクロマトグラフ法 (以下IC法) は、1ml以下の試料量で分析が可能であり、検出限界も0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 前後と低い¹⁾。松本²⁾は、雨水中の1価および2価の陽イオン成分を2本のカラムを切り替えることで、同時にIC法により測定する方法について検討し、良好な結果を報告している。さらに、松本³⁾は単一カラムによる陽イオン分析では、 Na^+ と NH_4^+ の分離がよくないこと、雨水のように低濃度のサンプルに対しては感度の点で問題があることを指摘している。

そこで、本報告は、IC法により1価および2価の陽イオンを単一のカラムで同時に測定し、その測定精度お

よび1価のイオンの分離能について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置

本実験で用いた装置は、電気伝導度検出器付きのイオンクロマトグラフ装置 (横河電機製 IC500P) である。陽イオン交換カラムとして1価2価同時分析用カラムである横河電機製のICS-25を用いた。また、データ処理装置として横河電機製DS-50を、オートサンプラーとしてシステムインストルメンツ社製のMODEL-23をそれぞれ用いた。

2.2 クロマトグラム条件

カラム温度は40℃に設定し、溶離液には5.0mM酒石酸と1.0mM2,6-ピリジンジカルボン酸の混合液を用い、溶離液の流量は1.0ml/minに設定した。なお、サンプルループの容量は100 μl である。

2. 3 試薬および試料

陽イオン測定の再現性を見るために、雨水の成分マトリックスを考慮した一定の濃度の模擬雨水試料(試料1) (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} : $5 \mu\text{g}/\text{ml}$, K^+ , Mg^{2+} : $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$) を10回測定した。

1 価の陽イオンの分離能を見るために、 Na^+ と NH_4^+ について7段階の模擬雨水試料(試料2)を用意し、単一カラムによるIC法により測定を行った。それぞれの濃度は表1に示した。

Table 1. Sodium and ammonium ion concentrations in synthetic rain samples

No.	Na^+	NH_4^+
1	$0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$	$10.0 \mu\text{g}/\text{ml}$
2	1.0	10.0
3	5.0	10.0
4	10.0	10.0
5	10.0	5.0
6	10.0	1.0
7	10.0	0.5

また、IC法による実際の雨水の測定結果を原子吸光法(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) および吸光光度法(NH_4^+) による結果と比較した。

2. 4 雨水の採取

雨水の採取は、採取面積 $1,000\text{cm}^2$ の自動雨水採水器(小笠原製作所:US300)により行った。雨水試料は平成4年度に仙台市内で採取されたもの40検体を使用し、 $0.8 \mu\text{m}$ メンブランフィルター(アドバンテック東洋製)

でろ過した後、分析に供した。

3. 結果および考察

図1に模擬雨水試料(試料1)のクロマトグラムを示した。本実験条件において、5種類の陽イオンが溶出するための時間は、12分以内であることがわかった。

松本³⁾によれば、カラムスイッチングによる方法は、約8分で5種の陽イオンの測定が可能であるが、除去カラムに水酸化テトラメチルアンモニウム溶液を使用しているために、 NH_4^+ 濃度が $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上になると、勾配の変化が生じ、検量線が非直線的になることを報告している。本方法では、ピーク面積法により5種の陽イオンについて、各陽イオン濃度を $0 \sim 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ までの範

Fig. 1. Chromatogram of five cations in a synthetic rain sample

Fig. 2. Interactive effect on simultaneous detection of Na^+ and NH_4^+

囲で検量線を求めたところ、すべての陽イオンについて、良好な直線性が認められた。

異なる濃度比で調整した1価の陽イオン (Na^+ および NH_4^+) の模擬雨水試料 (試料2) に関する分析結果を図2に示した。濃度比が20倍の試料を用いても、その誤差百分率 ($(\text{測定値}-\text{目標とする値})/\text{目標とする値} \times 100$) は10%以内であり、濃度比が大きい場合でも問題なく1価の陽イオンを測定可能であることが示された。

平成3年度に仙台市で測定されたろ過式採取法による雨水の測定結果⁴⁾を見ると、 Na^+ と NH_4^+ の最大比は $0.16 \mu\text{g}/\text{ml} : 0.82 \mu\text{g}/\text{ml}$ ($1.0 : 5.1$, 年平均濃度はそれぞれ $0.40 \mu\text{g}/\text{ml}$, $0.40 \mu\text{g}/\text{ml}$) であった。前述したように単一カラムによるIC法の1価の陽イオンの分離能は、濃度比が20倍であっても、測定に支障がないことから、最大の濃度比が5倍程度である実際の雨水の分析の際にも問題のないことが明らかとなった。

雨水の成分マトリックスを基に作成した模擬雨水試料 (試料2) を10回測定し、その再現性について検討した結果を表2に示した。変動係数は K^+ を除き1%以下であり、非常に再現性の高い結果が得られることがわかった。 K^+ を除き、2本のカラムを用いたカラムスイッチング法よりも良好な結果が得られた。

実際の雨のサンプルを、原子吸光法ならびに吸光光度法で分析した結果、方法による測定値間の相関係数は

Na^+ (0.997), NH_4^+ (0.975), K^+ (0.989), Ca^{2+} (0.975), Mg^{2+} (0.991) であった。また、各陽イオンについて1次回帰式 (Y はIC法, X は原子吸光法ならびに吸光光度法) を算出したところ、以下のような結果が得られた。

$$\text{Na}^+ : Y = 1.160X + 0.04 \quad (R^2 = 0.99)$$

$$\text{NH}_4^+ : Y = 1.198X - 0.00 \quad (R^2 = 0.95)$$

$$\text{K}^+ : Y = 0.699X + 0.03 \quad (R^2 = 0.98)$$

$$\text{Ca}^{2+} : Y = 0.986X - 0.00 \quad (R^2 = 0.95)$$

$$\text{Mg}^{2+} : Y = 1.033X + 0.01 \quad (R^2 = 0.98)$$

K^+ の1次回帰係数が0.7前後と非常に低くなったのは、原子吸光法により得られた値が、イオン化干渉により若干高く評価されているためと思われるが、今後検討する必要がある。

本方法は、前処理の必要がなく、非常に簡便であるため、初期降雨の0.1mm降水毎のサンプリングなどといったサンプル量が少量である試料中の対象陽イオン種の同時分析に非常に有効な方法である。また、2流路タイプのオートサンプラーを用いることで、陰イオンと陽イオンの同時分析が可能となり、雨水の成分測定が迅速化されると考えられる。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局編：「酸性雨等調査マニュアル (改訂版)」, pp.18-39, (1990)
- 2) 松本光弘：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, 第32回大気汚染学会講演要旨集, 366 (1991)
- 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, 266-271 (1992)
- 4) 千葉 恵, 佐藤修一, 吉本守一, 玉川勝美, 関 敏彦, 小西良一, 佐々木政光, 伊藤善通, 仙台市における酸性雨 (雪) の実態調査 (第3報), 仙台市衛生研究所報, 21, 301-324 (1992)

Table 2. Analytical results of synthetic rain sample

Cation	Theoretical value	Mean (n=10)	S.D.	C.V.
Na^+	$5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$	$4.997 \mu\text{g}/\text{ml}$	0.044	0.88%
NH_4^+	5.0	4.995	0.014	0.29
K^+	0.5	0.489	0.007	1.49
Ca^{2+}	5.0	4.974	0.019	0.39
Mg^{2+}	0.5	0.504	0.005	0.96