技術総説

雨水成分の分析法 (2)

——基本操作と問題点——

Analysis of Chemical Composition in Rainwater

玉置 元則*・平木 隆年*・光木 偉勝*・松本 光弘**

目

1. はじめに
2. 分析に供する雨水試料
3. 雨水成分の基本的な分析法

次

4. 雨水分析法の比較
5. 成分分析上における問題点
6. おわりに

(本号所載はゴジックの分)

3. 雨水成分の基本的な分析法

3.1 分析法の概要

表5に雨水成分の分析法, 必要検水量, 検出限界, 測定例等を示す. 現在主に用いられている分析法は, アニオンでは吸光光度法とイオンクロマトグラフ法が, カチオンのうち金属成分では原子吸光法と炎光光度法が多い.

3.2 イオンクロマトグラフ法(IC法)

(1) 概要

Small等によって開発されたイオンクロマトグラフ法(IC法)は,²⁶⁾ppm~ppbレベルのイオン種を煩雑な前処理なしに, 簡便, 迅速かつ同時に分離定量できる利点を備えていることから, 短期間に各種の分野に普及した. 近年, IC法の改良はめざましく, 大気汚染の分野においてもその応用は広く, エアロゾルや雨水のイオン成分の分析に用いられている. 特に, 沍紙等の使用に関する問題や抽出等を必要としない雨水の分析にもっとも適している.

ここでは, Dionex社fast-run分離カラムとfiber-suppressorカラムを組み合わせたIC法による雨水中のイオン分析法を述べる.¹⁸⁾

(2) 雨水中のイオン測定

IC法による雨水中のアニオン測定は, 採取した雨水にwater dip除去液を加えた後,^{*)}約2~5mlをフィルター(ミリポア社, マイレクスーHV, 0.45μm)

を通して, ICに直接注入して行う. 測定条件はfast-run分離カラム(Dionex社, HPIC AS-3, 4mm×250mm), fiber-suppressorカラム(Dionex社, AF S-1)を使用した場合, 一般に用いられている溶離液3mM NaHCO₃-2.4mM Na₂CO₃ではSO₃²⁻とNO₃⁻のピークが重なって検出されるので, 溶離液3mM NaHCO₃-3mM Na₂CO₃, 流量1.65ml/minで行うのが望ましい. ただし, この場合もF⁻はギ酸等の有機酸の妨害を受けやすく, 注意しなければならない²⁷⁾.

カチオンの測定も, 雨水約2~5mlを上記のフィルターを通し, ICに直接注入して行う. 測定条件は分離カラム(Dionex社, HPIC CS-1, 4mm×200mm), 除去カラム(Dionex社, 9mm×100mm), 溶離液1mM HCl, 溶離液流量2.0ml/minが広く用いられている. 最近ではfast-run分離カラム(Dionex社, HPIC CS-2および3), fiber-suppressorカラム(Dionex社, CFS)も使用されつつある.

なお, サンプルループ容量は両イオン分析とも100μlである.

(3) 測定精度

3mM NaHCO₃-3mM Na₂CO₃の溶離液と1.65ml/minの流量でアニオンの標準溶液[F⁻:

*) 本測定条件では, 採取した雨水10mlに, 600mM NaHCO₃-600mM Na₂CO₃の混合溶液50μlをマイクロシリンジで加え, 溶離液と同じ濃度にして行った.

* 兵庫県公害研究所 Motonori TAMAKI, Takatoshi HIRAKI, Hidekatsu MITSUGI

** 奈良県衛生研究所 Mitsuhiro MATSUMOTO

表 5 分 析 法 マ ニ ュ ア ル

項 目	分 析 方 法	検水量 (ml)	検出限界 ^{b)} ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	測 定 例 ^{b, c)} ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	文 献 ^{j)}
pH	ガラス電極法	10	0.1	3.9 ~ 7.0	JIS Z 8802
導 電 率	導電率計による方法	10	0.1	5.6 ~ 310	JIS K 0101
SO ₄ ²⁻	グリセリン・アルコール法	10	1.0	—	細則 ⁴⁾
“	アミノペリミジン法	5	0.5	—	田中 ¹⁷⁾
“	イオンクロマト法	2	0.06	0.71 ~ 55	松本 ¹⁸⁾
“	トリン法	4	0.15	—	細則 ⁴⁾
“	塩化バリウム・ゼラチン法	4	1.0	—	“
NO ₃ ⁻	サリチル酸ナトリウム法	10	0.1	—	“
“	銅—カドミウム還元法	50	0.01	—	衛試 ¹⁹⁾
“	イオンクロマト法	2	0.05	0.17 ~ 41	松本 ¹⁸⁾
Cl ⁻	チオシアン酸第二水銀法	5	0.05	—	細則 ⁴⁾
“	イオンクロマト法	2	0.01	0.31 ~ 150	松本 ¹⁸⁾
NO ₂ ⁻	ナフチルエチレンジアミン法	5	0.001	0.012 ~ 0.080 ^{d)}	衛試 ¹⁹⁾
“	イオンクロマト法	2	0.03	—	松本 ¹⁸⁾
F ⁻	アリザリン・コンプレクソン法	20	0.02	0.02 ~ 0.11 ^{e)}	JIS K 0105
“	イオンクロマト法	2	0.005	—	松本 ¹⁸⁾
NH ₄ ⁺	インドフェノール法	5	0.02	0.02 ~ 2.0	細則 ⁴⁾
“	イオンクロマト法	2	0.03	—	松本 ¹⁸⁾
ホルム アルデヒド	AHMT法	2	0.05	—	環境庁 ⁵⁾
“	クロモトローブ酸法	2	0.05	0.05 ~ 0.35 ^{d)}	梅田 ²⁰⁾
有機塩素	GC-ECD法	50	0.05	0.81 ~ 5.56 ^{d, h)}	奥野 ²¹⁾
N ₂ O	GC-ECD法	50	0.02	0.35 ~ 2.6 ^{f)}	平木 ²²⁾
T-N	ケルダール法	10	0.1	—	衛試 ¹⁹⁾
“	自動分析装置(ケミルミ法)	10	0.1	0.7 ~ 12 ^{g)}	三重県 ²³⁾
T-P	モリブデン青法	50	0.01	< 0.01 ~ 0.04 ^{g)}	衛試 ¹⁹⁾
酸 度	滴定法	100	1	2 ~ 6 ^{d)}	“
降下物量	化学天びんを用いる重量法		0.2	0.48 ~ 3.1 ^{g, i)}	細則 ⁴⁾
Ca ²⁺	原子吸光法	5	0.01	0.02 ~ 19	JIS K 0102, 衛試 ¹⁹⁾
Mg ²⁺	原子吸光法	2	0.005	0.014 ~ 12	“
K ⁺	原子吸光法	2	0.01	0.02 ~ 7.2	衛試 ¹⁹⁾
“	炎光光度法	2	0.01	—	JIS K 0102
Na ⁺	原子吸光法	2	0.01	0.03 ~ 79	衛試 ¹⁹⁾
“	炎光光度法	2	0.002	—	JIS K 0102
Fe ³⁺ , a)	原子吸光法(フレイムレス)	1	0.01	0.02 ~ 0.21 ^{d)}	衛試 ¹⁹⁾ , 日立 ²⁴⁾
Al ³⁺	キノリノール吸光光度法	50	0.1	—	JIS K 0102
“	原子吸光法(フレイムレス)	1	0.01	0.02 ~ 0.77 ^{g)}	衛試 ¹⁹⁾ , 日立 ²⁴⁾
Mn ²⁺	原子吸光法(フレイムレス)	1	0.001	0.005 ~ 0.048 ^{d)}	“
Zn ²⁺	原子吸光法	2	0.005	0.032 ~ 0.39 ^{d)}	JIS K 0102, 衛試 ¹⁹⁾
Cu ²⁺	原子吸光法(フレイムレス)	1	0.002	0.004 ~ 0.027 ^{d)}	衛試 ¹⁹⁾ , 日立 ²⁴⁾
Pb ²⁺	“	1	0.001	0.001 ~ 0.019 ^{d)}	“
Cd ²⁺	“	1	0.0005	—	“
Ni ²⁺	“	1	0.01	—	“
Hg	冷原子吸光法	50	5	17 ~ 37	小林 ²⁵⁾

- a) 本報中では、鉄イオンはすべて Fe^{3+} として表現した。
 b) pH: 単位なし, 導電率: $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C), N_2O , 有機塩素: ng/ml , 降下物量: mg , Hg : ng/ℓ .
 c) 基本的には, 1984, 5~1985, 1の一雨全量採取法による神戸での値 ($n=60$).
 d) 1982, 10~11, 一雨全取, 神戸 ($n=10$).
 e) 1982, 10~11, 5mm分取, 奈良・生駒 ($n=24$).
 f) 1981, 7~8, 1mm分取, 神戸 ($n=39$).
 g) 1983, 8~1984, 3, 沓過式一週間毎採取, 神戸 ($n=21$), 降下物量, T-N, T-Pは一カ月毎 ($n=7$).
 h) CHCl_3 について
 i) $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{月}$
 j) 細則: 酸性雨成分分析調査実施細則, 衛試: 衛生試験法注解, 日立: 原子吸光分析法説明書.

0.5, Cl^- : 3, NO_2^- : 3, SO_3^{2-} : 5, NO_3^- : 5, SO_4^{2-} : 5 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) を, また 1 mM HCl の溶離液と 2.0 ml/min の流量でカチオンの標準溶液 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ : 各 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を, さらに実際の雨水をIC法でそれぞれ10回繰返し測定した結果を表6に示す。ピーク高さ法による標準溶液の各イオン濃度の変動係数は4%以内であり, また実際の雨水中のイオン濃度の変動係数も F^- を除いて4%以内であった。

なお, IC法による NO_2^- 測定の問題点が指摘されているが,²⁸⁾本測定条件では, NO_2^- ピークの再現性は良好であった。

表6 IC法による測定の再現性¹⁸⁾

イオン	混合標準溶液				雨 水			
	濃度	平均ピーク高さ	標準偏差	変動係数	濃度	平均ピーク高さ	標準偏差	変動係数
	($\mu\text{g}/\text{ml}$)	(mm)	(mm)	(%)	($\mu\text{g}/\text{ml}$)	(mm)	(mm)	(%)
F^-	0.5	56.8	2.3	4.0	0.05	5.7	0.3	5.3
Cl^-	3.0	208.2	5.0	2.4	1.30	90.2	2.1	2.3
NO_2^-	3.0	115.2	2.7	2.3	n.d.*	—	—	—
SO_3^{2-}	5.0	45.1	1.2	2.7	n.d.	—	—	—
NO_3^-	5.0	90.7	2.4	2.6	1.27	23.0	0.6	2.6
SO_4^{2-}	5.0	107.3	3.1	2.6	2.56	54.9	0.7	1.2
Na^+	3.0	134.4	3.3	2.5	0.59	26.5	0.8	3.0
K^+	3.0	42.2	1.3	3.1	0.42	5.9	0.2	3.4
NH_4^+	3.0	109.6	2.9	2.6	0.19	6.9	0.2	2.9

*1) 検出されず

(4) 検量線

ピーク高さ法で, 6種のアニオンと3種のカチオンについて, 検量線の回帰式 ($y = ax + b$) と相関係数 (r) を求めた。各イオンの検量線は100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までは良好な直線性を示し, 実際の試料の測定に充分な直線範囲と考えられた。

(5) 実際の雨水試料の測定

1982年秋期, 奈良で採取した雨水のアニオンのイオンクロマトグラムの一例を図-10に示す。図に見られるように, 注入ピークの後に F^- のピークが現れ, 以下 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} のピークが認められたが,

NO_2^- と SO_3^{2-} のピークは検出限界以下であった。

図-10 雨水中に含まれるアニオンのイオンクロマトグラムの一例¹⁸⁾

1: F^- , 2: Cl^- , 3: NO_2^- , 4: SO_3^{2-} , 5: NO_3^- , 6: SO_4^{2-}

溶離液: 3.0 mM NaHCO_3 - 3.0 mM Na_2CO_3

流量: 1.65 ml/min

3.3 主な雨水成分の分析法

(1) pH

JIS Z8802で示されるガラス電極法で測定する。水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]$) はpHから求める。

(2) 導電率 (EC)

JIS K0101で示される方法に基づき, 25°Cにおける値に換算して示す。

(3) 硫酸イオン、 SO_4^{2-} (グリセリン・アルコール法)

- (a) 塩酸45mlに水を加えて100mlとする。
 (b) グリセリン1容と95%エタノール2容とを混合する。
 (c) 塩化バリウムをめのう乳鉢ですりつぶし、粒径20~30メッシュのものを用いる。

[標準溶液] 105~110℃で約3時間乾燥した硫酸カリウム(粉末) 1.815 gを取り、水に溶かして1 lとする(標準原液)。これから10mlを取り、水で100mlとする($100 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$)。
 検量線: 0~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (下限 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

(4) 硝酸イオン、 NO_3^- (サリチル酸ナトリウム法)

- (a) サリチル酸ナトリウム 1 g を 0.01 N 水酸化ナトリウム溶液 (1→2500) に溶かして 1 l とする。
 (b) 塩化ナトリウム 0.2 g を水に溶かして 100 ml とする。
 (c) スルファミン酸アンモニウム 0.1 g を水に溶かして 100 ml とする。
 (d) 水酸化ナトリウム 200 g を水 500 ml (40→100) に溶かす。
 [標準溶液] 105~110℃で約4時間乾燥した硝酸カリウム 1.631 g を取り、水に溶かして 1 l とする(標準原液)。これから 20 ml を取り、水で 1 l とする ($20 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$)。
 検量線: 0~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (下限 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

*) メスアップする過程を省略してもよい。

(5) 塩素イオン、 Cl^- (チオシアン酸第二水銀法)

- (a) チオシアン酸第二水銀 0.4 g をメチルアルコール 100 ml に溶かす (褐色びん保存)。
 (b) 硫酸第二鉄アンモニウム 6.0 g を過塩素酸 (1→3) 100 ml に溶かす (褐色びん保存)。

[標準溶液] 500~600℃で約50分間加熱した塩化ナトリウム (100%) 2.472 g を取り、水に溶かして 1 l とする(標準原液)。これから 20 ml を取り、水で 1 l とする ($30 \mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$)。
 検量線: 0~30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (下限 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

(6) アンモニウムイオン、 NH_4^+ (インドフェノール法)

- (a) フェノール 5 g, ニトロプルシッドナトリウム 25 mg を水に溶かして 500 ml とする (1 カ月安定)。
 (b) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 100 / C ml (C は有効塩素濃度, %) , 水酸化ナトリウム 15 g を水に溶かして 1 l とする (用時調製)。

[標準溶液] 130℃で乾燥した硫酸アンモニウム 0.3669 g を水に溶かして 1 l とする(標準原液)。これから 20 ml を取り、水で 1 l とする ($2 \mu\text{g NH}_4^+/\text{ml}$)。

検量線: 0~2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (下限 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

(7) ホルムアルデヒド、 HCHO (AHMT法)

- (a) 水酸化カリウム 28 g を水に溶かして 100 ml とする。
 (b) 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) 0.5 g を 0.5 N 塩酸 (4.8→100) 100 ml に溶かす (冷暗所保存)。
 (c) 過よう素酸カリウム 0.75 g を 0.2 N 水酸化カリウム溶液 (1.1→100) 100 ml に溶かす。

[標準溶液] ホルマリン (ホルムアルデヒドを 35~38% 含む) 1 ml を取り、水で 200 ml とし、ホルマリン希釈液とする。この希釈液 10 ml をあらかじめ 0.1 N 過よう素液 50 ml を入れたフラスコに取り、1 N 水酸化カリウム溶液 20 ml を加えて、15 分間放置した後、希塩酸 (5.7→100) 10 ml を加え、ただちに 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。この時の滴定量を a ml とし、別に空試験を行い、その滴定量を b ml とする。

ホルマリン希釈液 $66.6 / (b - a) f$ (f : 0.1 N ナオ硫酸ナトリウム溶液の規定度係数) ml を取り, 水で $100 ml$ とする (標準原液). これから, $20 ml$ を取り, 水で $1 l$ とする ($2 \mu g HCHO / ml$).

検量線: $0 \sim 2.0 \mu g / ml$ (下限 $0.05 \mu g / ml$).

(8) ナトリウムイオン、カリウムイオン、 Na^+ 、 K^+
(原子吸光法または炎光度法)

[標準溶液] Na^+ : $500 \sim 600^\circ C$ で $40 \sim 50$ 分間加熱した塩化ナトリウム $2.542 g$ を水に溶かして $1 l$ とする (Na^+ 標準原液: $1,000 \mu g Na^+ / ml$). Na^+ 標準原液を段階的に取り, 水で薄めて標準溶液を作成する.

K^+ : $500 \sim 600^\circ C$ で $40 \sim 50$ 分間加熱した塩化カリウム $1.907 g$ を取り, 水に溶かして $1 l$ とする (K^+ 標準原液: $1,000 \mu g K^+ / ml$). K^+ 標準原液を段階的に取り, 水で薄めて標準溶液を調製する.

検量線: $0 \sim 0.2 \mu g / ml$ (下限 $0.01 \mu g / ml^*$)

$0 \sim 1.0 \mu g / ml$

$0 \sim 4.0 \mu g / ml$

$*$) 炎光度法で Na^+ は $0.002 \mu g / ml$.

(9) カルシウムイオン、 Ca^{2+} (原子吸光法)

(a) 酸化ランタン $0.29 g$ を塩酸 (1 + 1) $500 ml$ に加えて溶かす.

(b) 炎の状態が感度に大きく影響する. 燃料ガスの割合を多くする (例: Air $14 l / min$, C_2H_2 $3.5 l / min$).

[標準溶液] $180^\circ C$ で 1 時間乾燥した炭酸カルシウム $1.250 g$ を水約 $50 ml$ に分散させ, 塩酸 (1 + 1) $20 ml$ を加えて溶かす. 沸騰しない程度に数分間加熱して二酸化炭素を除き, 冷後 $1 l$ とする (Ca^{2+} 標準原液: $500 \mu g Ca^{2+} / ml$).

Ca^{2+} 標準原液を段階的に取って, 塩酸 (1 + 1) $2 ml$ を加え水で $100 ml$ とし, 標準溶液を調製する. 標準溶液 $5 ml$ に $500 \mu g / ml$ 塩化ランタン溶液 $2 ml$ を加える.

検量線: $0 \sim 0.2 \mu g / ml$ (下限 $0.01 \mu g / ml$)

$0 \sim 4.0 \mu g / ml$

$0 \sim 20 \mu g / ml$

(10) マグネシウムイオン、亜鉛イオン、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}
(原子吸光法)

[標準溶液] Mg^{2+} : $700 \sim 800^\circ C$ で約 30 分間加熱した酸化マグネシウム $0.829 g$ を塩酸 $10 ml$ に溶かし, 水で薄めて $1 l$ とする (Mg^{2+} 標準原液: $500 \mu g Mg^{2+} / ml$). Mg^{2+} 標準原液を段階的に取って, 塩酸 (1 + 1) $2 ml$ を加え, 水で $100 ml$ とし, 標準溶液を調製する.

Zn^{2+} : 亜鉛 $1.00 g$ を塩酸 (1 + 3) $50 ml$ に加熱溶解し, 水を加えて $1 l$ とする (Zn^{2+} 標準原液: $1,000 \mu g Zn^{2+} / ml$). Zn^{2+} 標準原液を段階的に $0.1 N$ 硝酸で希釈して, 標準溶液を調製する.

検量線: $0 \sim 0.1 \mu g / ml$ (下限 $0.005 \mu g / ml$)

$0 \sim 0.4 \mu g / ml$

$0 \sim 3.0 \mu g / ml$

(11) アルミニウムイオン、 Al^{3+} (フレイムレス原子吸光法)

(a) $0.1 N$ 硫酸 $84 ml$ を水で薄めて $1 l$ とする (ポリエチレンびんに保存).

(b) 乾燥: $100^\circ C - 30$ 秒, 灰化: $1,200^\circ C - 30$ 秒, 原子化: $2,800^\circ C - 5$ 秒.

[標準溶液] アルミニウム $0.500 g$ を塩酸 (1 + 1) $30 ml$ に加熱溶解し, 水で $1 l$ とする (Al^{3+} 標準原液: $500 \mu g Al^{3+} / ml$). Al^{3+} 標準原液を段階的に 0.02% 硫酸で希釈して標準溶液を調製する.

検量線: $0 \sim 0.2 \mu g / ml$ (下限 $0.01 \mu g / ml$).

(12) 鉄イオン、マンガンイオン、銅イオン、鉛イオン、カドミウムイオン、ニッケルイオン、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} (フレイムレス原子吸光法)

(a) 濃硝酸 (61%) 15ml を水で 1 l とする.

(b)	元素	乾燥*1)	灰化*2)	原子化*3)
	Fe	100 °C	900 °C	2,500 °C
	Mn	100	800	2,500
	Cu	100	900	2,700
	Pb	100	600	2,000
	Cd	100	400	1,500
	Ni	100	1,200	2,800

*1) 30秒, *2) 30秒, *3) 5秒

[標準溶液] Fe^{3+} : 鉄 1.00 g を塩酸 (1 + 1) 30ml に加え, 加熱溶解し水で 1 l とする ($1,000 \mu\text{g Fe}^{3+} / \text{ml}$).

Mn^{2+} : マンガン 0.100 g を硫酸 (1 + 3) 20ml に加熱溶解し, 水で 1 l とする ($100 \mu\text{g Mn}^{2+} / \text{ml}$).

Cu^{2+} : 銅 1.00 g を硝酸 (1 + 2) 20ml と硫酸 (1 + 2) 5ml に加熱溶解し, ほとんど蒸発乾固後, 水を加えて 1 l とする ($1,000 \text{Cu}^{2+} / \text{ml}$).

Pb^{2+} : 硝酸鉛 0.16 g を水に溶かし, 硝酸 (1 + 1) 1 ml を加え, さらに水を加えて 1 l とする ($100 \mu\text{g Pb}^{2+} / \text{ml}$).

Cd^{2+} : カドミウム 0.100 g を硝酸 (1 + 10) 50ml に溶かし, 煮沸して酸化窒素を追い出し, 水で 1 l とする ($100 \mu\text{g Cd}^{2+} / \text{ml}$).

Ni^{2+} : 硫酸ニッケルアンモニウム (6 水塩) 0.673 g を水と硫酸数滴に溶かし, 水で 1 l とする ($100 \mu\text{g Ni}^{2+} / \text{ml}$).

上記の各標準原液を段階的に 0.1 N 硝酸で希釈して, 標準溶液を調製する.

検量線:

元素	検量線 ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	下限 ($\mu\text{g} / \text{ml}$)
Fe	0 ~ 0.2	0.1
Mn	0 ~ 0.1	0.001
Cu	0 ~ 0.05	0.002
Pb	0 ~ 0.04	0.001
Cd	0 ~ 0.01	0.0005
Ni	0 ~ 0.2	0.01

(以下次号に続く)