

イオンクロマトグラフィーによる 放流水中のアニオン，カチオンの定量*

溝 渕 脩 彦**・大 前 壽 子**・田 中 健**
 兎 本 文 昭**・市 村 國 俊**・上 田 栄 次**
 板 野 龍 光**

1. 緒 言

し尿および下水処理場から排出される放流水の水質測定には、滴定法、比色法、比濁法などが適宜用いられているが、測定項目ごとに異なった操作を必要とする。そのため測定が多項目にわたればわたるほど多くの労力と時間を消費する。また、測定操作から生ずる有害物質の除去対策も必要となってくる。すなわち、同時に多項目の分析が速やかに行われ、有害な試薬を使用しないクリーンな測定法が要求される。

1975年 H. Small¹⁾らが開発したイオンクロマトグラフは、分離カラムの後に除去カラムを接続することにより、溶離液として使用する塩基、または酸を電気伝導度の低い炭酸、または水等にかえ、目的イオン種のみを電気伝導度検出器で検出する装置である。本法では、分離と除去用樹脂カラムおよび溶離液の種類をかえることにより、カチオン、アニオン、アミンあるいは有機酸等が ppm レベルで測定^{2,3)}され、また、濃縮カラムを用いれば ppb レベルの測定⁴⁾も可能である。しかも、測定操作にあたっては複雑な前処理を必要とせず、数種類のイオン種を同時に測定できる長所をもち、最近、分析化学の領域で多方面への応用^{5,3,5,6,7)}が期待されている。現在、環境試料への応用として大気中のアニオン、アンモニア、アミン類^{8,9)}およびヒ素化合物等の定量^{10,11)}に、水質面ではボイラーの“blow down water”¹²⁾や海水中のアニオンの定量¹³⁾に使用され、また、生体試料では血液や尿中のアニオンとカチオンの分析が報告¹⁴⁾されている。さらに、高濃度の塩類を含み分別定量が比較的困難な鉱泉水中のフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンの定量¹⁵⁾も希釈操作だけで容易に行える。

著者らは、し尿および下水処理場からの放流水中のア

ニオンまたはカチオンの同時測定と、脱炭、脱リンを行っている三次処理施設の水質を把握するのにイオンクロマトグラフを応用したところ、良好な結果を得たので報告する。

2. 実 験

2・1 装 置

Dionex 社製 Model 14 イオンクロマトグラフを使用し、Table 1 に示した条件でアニオンとカチオンの測定を行った。分離カラムの前にプレカラムを使用し、有害な物質が分離カラムに沈着するのを防いだ。また、アニオン分析システムでは、試料溶液中から塩化物イオンを

Table 1 Chromatographic Condition

Anion	
Eluent	: 0.003 M NaHCO ₃ /0.0024 M Na ₂ CO ₃
Pump rate	: 25%
Sample loop	: 0.1ml
Separator column	: 3×500mm anion separator
Pre-column	: 3×150mm anion separator
Suppressor column	: 6×250mm anion suppressor
Detector sens.	: 100micro mohr
Recorder	
Range	: 0.2 volt or 2 volt
Chart speed	: 2.5mm/min.
Cation	
Eluent	: 0.005 M HNO ₃
Pump rate	: 30%
Sample loop	: 0.1ml
Separator column	: 6×250mm cation separator
Pre-column	: 3×150mm cation separator
Suppressor column	: 9×250mm cation suppressor
Detector sens.	: 30micro mohr
Recorder	
Range	: 1 volt
Chart speed	: 2.5mm/min.

* Determination of Anion and Cation Species in Effluent by Ion Chromatography

** Munehiko MIZOBUCHI, Hisako OHMAE, Takeshi TANAKA, Fumiaki UMOTO, Kunitoshi ICHIMURA, Eiji UEDA, Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所) Nara Prefctural Institute of Public Health.

除去するために“銀カラム”と呼ばれるカラムを除去カラムと電気伝導度検出セルとの間に装着した。なお、ピーク面積は島津製クロマトパック EIA により求めた。

蛍光々度法および原子吸光々度法によるカチオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン）の測定には Shimadzu Atomic Absorption/Flame Emission Spectrophotometer AA-640-13 を使用した。

2・2 試薬

溶離液やアニオンおよびカチオン標準溶液に用いた全試薬は、和光純薬工業製を使用した。アニオン標準溶液はおのおののナトリウム塩を、また、カチオン標準溶液は塩化物を溶解して作成した。測定に使用した混合標準アニオンおよびカチオン溶液は、各標準溶液から一定の割合で混合し、適宜希釈して使用した。

2・3 操作

試料溶液中の懸濁物質を除去するために、10ml 容プラスチックシリンジ先端にフィルター（Millipore, HA type, 0.45 μ m）をつけ、ろ過後直接注入した。試料の各イオンピークは溶離時間で同定し、ピーク高またはピーク面積で定量した。

蛍光々度法および原子吸光々度法によるカチオンの測定は、試料を東洋ろ紙 No 5C でろ過後脱イオン・蒸留水で希釈し定量した。

2・4 試料

県下のし尿および下水処理場から集めた。

3. 結果と考察

3・1 アニオン分析

イオンクロマトグラフでは、フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの7種のアニオンの同時分析が可能である。塩化物イオンと亜硝酸イオンのピークは比較的近接しているため、定量時塩化物イオンが低濃度の場合には、亜硝酸イオンのピークはあまり妨害を受けないが、亜硝酸イオン濃度が低く塩化物イオン濃度が 100 μ g/ml、または、それ以上といった一般的な放流水では、亜硝酸イオンのピークが塩化物イオンのピークと重なったり、ショルダー上に現われたりする。そこで、著者らは放流水中の亜硝酸イオンの測定に銀カラムを使用し、妨害となる塩化物イオンを除去して測定するとともに、銀カラムの使用により各アニオンのピークにおよぼす影響もあわせて検討した。

3・1・1 溶離時間

6種類のアニオンを含む混合標準溶液を作成し、各アニオンの溶離時間を測定した結果を Table 2 に示した。銀カラムを使用しないでアニオンの分析を行っている一

Table 2 Elution Time of Each Anion (min)

	F ⁻	Cl ⁻	NO ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
Nonuse of Ag-coln. \bar{x}	3.1	4.7	5.8	8.4	12.8	18.9
CV(%)	0.6	4.7	0.2	0.1	0.5	0.3
Use of Ag-coln. \bar{x}	3.5	—	6.4	8.9	13.4	19.4
CV(%)	0.3	—	0.8	0.2	1.2	0.3

般的な方法では、塩化物イオン以外の各アニオンの溶離時間の変動係数（CV.）が0.6%以内であったのに対し、塩化物イオンのピークはウオータードロップの後に現われるため変動係数が4.7%と若干大きかった。

一方、銀カラムを使用すると各ピークの溶離時間は、使用しない場合に比べ若干延長した。しかしながら、最後に溶出する硫酸イオンでも溶離時間の延長は約3%であって、1回の測定はすべて20～25分以内であった。

3・1・2 ピークにおよぼす銀カラムの影響

銀カラムが各アニオンのピーク高（P.H.）およびピーク面積（P.A.）におよぼす影響を混合標準溶液を用いて検討し、その結果を Table 3 に示した。亜硝酸イオン以外の各アニオンの変動係数（CV.）はピーク高で約2%以下、ピーク面積で約4%以下とわずかながら前者の変動係数が小さかった。

銀カラムを使用した場合の亜硝酸イオンの変動係数はピーク高で6.4%、ピーク面積で12.3%と他のイオンよりも大きかった。これは、銀カラムを使用しない場合、ウオータードロップの影響が塩化物イオンのみに現われ、亜硝酸イオンにまでおよばなかったのが、銀カラムを使用すると塩化物イオンのピークが完全に除去されて、ウオータードロップの影響が直接亜硝酸イオンのピークに現われたためである。

銀カラムの使用により、各ピークがピーク高で未使用時の約56%にまで減少したが、検量線用標準溶液も同一条件で測定しておけば、定量値におよぼす銀カラムの影響は特に認められなかった。

3・1・3 添加回収

各アニオンの既知量を放流水に添加し、回収率を求めた結果を Table 4 に示した。ピーク高およびピーク面積で各アニオンの回収率を求めると大差なく、また、銀カラムを使用した場合においても92～102%と極めて良好な結果が得られた。ただ、銀カラムを使用し、ピーク面積で硝酸イオンの回収率を求めると87%であったが、ピーク高では95%であり、ピーク高で測定すれば銀カラムの有無に関係なく分析に十分使用できることがわかった。

3・1・4 定量におよぼす銀カラムの影響

し尿および下水処理場からの放流水について亜硝酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの各イオ

Table 3 Effect of Ag-column on Peak Height and Peak Area of Each Anion

Anion	Conc. ($\mu\text{g/ml}$)	Nonuse of Ag-column		Use of Ag-column		Rate (B/A)	
		\bar{x} (A)	CV. (%)	\bar{x} (B)	CV. (%)		
F ⁻	3.0	P.H.	14.5	1.9	7.5	2.1	0.52
		P.A.	10.34	3.2	6.69	2.1	0.65
Cl ⁻	4.0	P.H.	8.5	0.7	—	—	—
		P.A.	9.82	2.6	—	—	—
NO ₂ ⁻	10	P.H.	9.7	3.2	4.6	6.4	0.47
		P.A.	16.24	0.7	9.16	12.3	0.56
PO ₄ ³⁻	50	P.H.	16.7	2.0	9.1	0.7	0.56
		P.A.	38.04	2.5	21.66	2.4	0.57
NO ₃ ⁻	30	P.H.	10.22	1.2	6.3	1.3	0.62
		P.A.	39.06	2.5	24.34	2.2	0.62
SO ₄ ²⁻	50	P.H.	16.8	0.7	10.3	2.2	0.61
		P.A.	80.12	4.0	50.34	2.5	0.63

P.H. : Peak Height (cm)
P.A. : Peak Area ($\times 10^4 \mu\text{V sec.}$)

Table 4 Recovery of Each Anion (%)

		Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Nonuse of Ag.coln.	P.H.	97	100	105	92	107
	P.A.	100	92	97	107	104
Use of Ag.coln.	P.H.	—	95	93	95	102
	P.A.	—	93	92	87	98

P.H. : Peak Height
P.A. : Peak Area

Table 5 Effect of Ag-column on Analysis of Each Anion in Effluent

	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
n	9	32	29	35
Max. of Ratio	1.421	1.520	1.231	1.170
Min. of Ratio	0.934	0.838	0.813	0.919
AV. (\bar{x})	1.043	1.011	1.007	1.028
CV. (%)	19.3	13.2	9.98	5.54

n : Number of Sample
Ratio : Use of Ag-column/Nonuse of Ag-column
 \bar{x} : Mean value of Ratio
CV. : Coefficient of Variation

ン濃度を銀カラムを使用した場合 (C) と未使用 (D) の場合について比 (C/D) を求め、その結果を Table 5 に示した。各イオン濃度比の平均値は硝酸イオンの1.007から亜硝酸イオンの1.043の範囲内にあり、平均値で見ると銀カラム使用の有無による影響は認められず、両測定方法により得られた濃度値はよく一致した。しかし、おのおのの変動係数では亜硝酸イオンの場合、実際に検出し定量できたのが9検体と数も少なく、変動係数も19.3%と他のイオンより大きかった。

し尿および下水処理場からの放流水中には、塩化物イオンが24~215 $\mu\text{g/ml}$ (Av. 64 $\mu\text{g/ml}$) の範囲で含有されていたので、1~2 $\mu\text{g/ml}$ といった低濃度の亜硝酸

イオンは塩化物イオンのピークのショルダーにかかったり、また、2つのピークの分離が不十分であったため測定できなかった。しかし、銀カラムを使用し妨害となる塩化物イオンを除去し、上述したような低濃度の亜硝酸イオンを測定したところ、20検体中4検体 (20%) で測定に十分な亜硝酸イオンのピークが得られた。このように、銀カラムを使用することにより、一般に測定できないような低濃度の亜硝酸イオンの測定が可能となった。

3・1・5 塩化物イオンの滴定法との比較

塩化物イオン以外のアニオンについては、銀カラムの使用および未使用の場合について比較検討を行って来たが、上述したように塩化物イオンは銀カラムを使用することにより完全に除去されるため、硝酸銀を用いた滴定法との比較を Fig. 1 に示した。使用した放流水11検体の濃度範囲は、イオンクロマトグラフ (X) によれば33~210 $\mu\text{g/ml}$ 、滴定法 (Y) で46~210 $\mu\text{g/ml}$ であり、両者の比 (X/Y) は0.85、変動係数8.4%で滴定値の方が若干高く出る傾向が認められた。また、相関係数も r

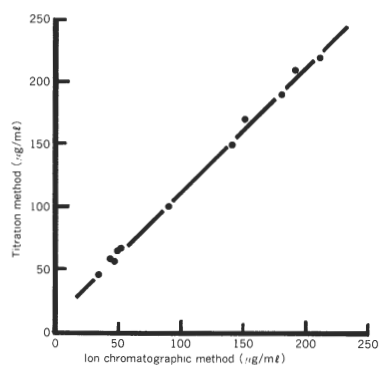


Fig. 1 Relationship of Chloride in Effluent between Ion Chromatographic Method and Titration Method with Silver Nitrate.

=0.998, 回帰式 $Y=1.00 X+13.3$ で、広範囲の濃度で良好な直線関係が得られた。

3・2 カチオン分析

イオンクロマトグラフでは **Table 1** に示した溶離液を使用するとナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオンの同時分析が可能である。このため、カチオン測定時の基礎条件の検討および原子吸光々度法、蛍光々度法、比色法等との比較を行った。

3・2・1 溶離時間

3種類のカチオンを含む混合標準溶液を作成し、各カチオンの溶離時間を測定した。3種類のカチオンはナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオンの順で溶出し、溶離時間もそれぞれ9.0, 11.5, 13.6分であり、15回繰返し実験における変動係数は、アンモニウムイオンが1.3%であった以外は1%未満であった。

3・2・2 ピークの再現性

混合標準溶液を用いて各ピークの再現性をピーク高およびピーク面積より求めた結果を **Table 6** に示した。繰返し15回の測定では、ピーク高でナトリウムイオンの変動係数が2.6%、ピーク面積でアンモニウムイオンが3.0%であったが、その他はピーク高、ピーク面積で求めても2%以下であった。また、各カチオンのピーク高に対する面積の比を求めると、溶離時間にともない変化し、

Table 6 Repeatability of Peak Height and Peak Area on Each Cation

Cation	Conc. ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Peak height		Peak area	
		\bar{X} (cm)	CV.(%)	$\bar{X}(\times 10^5)^*$	CV.(%)
Na^+	40	17.1	2.6	30.8	0.6
NH_4^+	60	15.4	2.2	24.3	3.0
K^+	60	20.6	1.6	28.9	1.2

* $\mu\text{V sec}$.

$$Y = -0.087 X + 2.58$$

Y : 比 (ピーク面積/ピーク高)

X : 溶離時間

で表わされ、溶離時間が長くなるに伴ないこの比の値が小さくなった。アニオンでは ($Y=0.251 X-0.184$) 溶離時間が長くなるにしたがってこの値が大きくなり、ピークが幅広くなったが、カチオンでは逆にわずかではあるがピークが鋭くなった。

3・2・3 添加回収

各カチオンの既知量を放流水に添加し、ピーク高より回収率を求めたところ、ナトリウムイオン97.6%、アンモニウムイオン97.4%、カリウムイオン99.4%とすべて良好な結果が得られた。

3・2・4 他法との比較

イオンクロマトグラフ法による測定値を他法と比較するために、ナトリウムイオン、カリウムイオンについては蛍光々度法と原子吸光々度法で、アンモニウムイオンはインドフェノールブルー法により測定した。今回使用した放流水のカチオン濃度範囲、試料数、各測定方法相互間の相関係数、平均濃度比の変動係数を求め **Table 7** に示した。

検討に供した放流水の各カチオン濃度範囲は、イオンクロマトグラフで測定した値によると、ナトリウムイオンが19.3~133 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、アンモニウムイオンが0.6~115 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、カリウムイオンが4.8~50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と広範囲にわたっていた。各測定法間の相関係数を求めると、ナトリウムイオンでイオンクロマトグラフ法と蛍光々度法または原子吸光々度法との間にそれぞれ0.957, 0.962であり、他はすべて0.98以上であった。また、各測定法間の濃度比 (Y/X) を求めその平均値でみると、カリウムイオンでイオンクロマトグラフ法と蛍光々度法との比は1.330と最高値を示し、また、変動係数も16.7%でアンモニウムイオンの26.3%について大きな値を示した。一方、変動係数が最も大きかったアンモニウムイオンの場

Table 7 Comparison of Ion Chromatographic Method with Flame Emission, Atomic Absorption and Indophenolblue Method

Cation	Range ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Anal. method		n	r	Ratio of conc. (Y/X)	CV. (%)
		(X)	(Y)				
Na^+	19.3—133	I C	F E	25	0.957	1.206	9.94
		I C	A A	25	0.962	1.078	8.78
		A A	F E	28	0.997	1.120	4.78
NH_4^+	0.6—115	I C	I B	26	0.983	1.033	26.3
K^+	4.8—50.0	I C	F E	28	0.984	1.330	16.7
		I C	A A	28	0.985	1.139	13.1
		A A	F E	28	0.999	1.164	6.01

I C : Ion Chromatography
A A : Atomic Absorption

F E : Flame Emission
I B : Indophenolblue

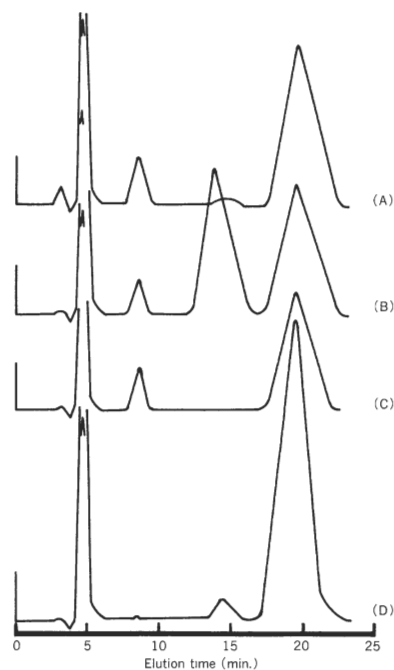


Fig. 2 Typical Chromatograms of 4 Samples of a Night Soil Treatment Facility in Nara Prefecture;

A) Influent, B,C) Samples from the 2nd Sedimentation Tank and after Denitrification, D) Effluent.

合、この比が1.033と最も小さかった。これは各試料の比がこの平均値を中心に散在していることを示しているが、インドフェノールブルー法での測定値とは相関係数 $r=0.983$ で良い一致を示した。

ナトリウムイオンとカリウムイオンについて、炎光々度法と原子吸光々度法との比の平均値は、ナトリウムイオンで1.120、カリウムイオンで1.164、変動係数もそれぞれ4.78、6.01%と両測定法間では非常によく一致した値が得られた。一方、イオンクロマトグラフ法と原子吸光々度法ではナトリウムイオンで1.078、変動係数8.78%、カリウムイオンではそれぞれ1.138、13.1%であり、炎光々度法による分析よりは原子吸光々度法で分析した場合に、イオンクロマトグラフで分析した値と最も良く一致することがわかった。

3・3 三次処理施設への応用

イオンクロマトグラフを使用することにより、放流水中の数種類のアニオン、またはカチオンの同時分析が可能であることがわかった。このため、脱リンや脱窒をおこなっている三次処理施設の処理状況を見るのにイオンクロマトグラフを応用した。

Fig. 2に流入下水、脱窒処理前・処理後および放流水

(脱窒処理後脱リン処理を行っている)の4種類のクロマトグラムを示した。塩化物イオン濃度は全処理過程を通じてほとんど変化しなかった。しかし、窒素に関してはその大部分がアンモニア態窒素として流入下水中に存在し、これが曝気槽や硝酸化槽を通過中に硝酸態窒素に変わり、脱窒処理ではほぼ完全に除去されていた。当施設では、脱窒処理後硫酸バンドを添加し脱リン処理を行っているため、リン酸イオンは痕跡程度まで除去されていた。なお、この処理場の脱窒と脱リン処理での除去割合は、それぞれ約85%、90%であった。

—引用文献—

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection, *Anal. Chem.*, 47 (11), pp. 1801—1809, 1975.
- 2) J. D. Mulik, E. Sawicki Ion Chromatography, *Envi. Science & Technology*, 13 (7), pp. 804—809, 1979.
- 3) C. A. Pohl, E. L. Johnson Ion Chromatography-The State-of-the-Art, *J. Chromatogr. Sci.*, 18, pp. 442—451, 1980.
- 4) R. A. Wetzel, et al Determination of Trace Level Ions by Ion Chromatography with Concentrator Columns, *Anal. Chem.*, 51 (9), pp. 1532—1535, 1979.
- 5) S. A. Bouyoucos Determination of Ammonia and methylamines in Aqueous Solutions by Ions Chromatography, *ibid*, 49 (3), pp. 401—403, 1977
- 6) K. L. Evans, C. B. Moore : Combustion-Ion Chromatographic Determination of Chlorine in Silicate Rocks, *ibid*, 52 (12), pp. 1908—1912, 1980.
- 7) E. Sawicki Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, pp. 1, *Ann Arbor Science, Mich.*, 1978.
- 8) 貴船育英, 及川紀久雄: イオンクロマトグラフィーによる環境大気中微量アンモニア及び低級アミン類の定量, *分析化学*, 28 (10), 587—590, 1979.
- 9) J. D. Mulik, E. Estes, E. Sawicki Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, pp. 41, *Ann Arbor Science, Mich.*, 1978.
- 10) 高松武次郎, 川嶋宗継, 小山睦夫: イオンクロマトグラフィーによる底い抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量, *分析化学*, 28 (10), 596—601, 1979.
- 11) L. D. Hansen, et al. Determination of Arsenic and Sulfur Species in Environmental Samples by Ion Chromatography, *Anal. Chem.*, 51 (6), pp. 633—637, 1979.
- 12) T. S. Stevens, V T Tukulson. Determination of Anions in Boiler Blow-Down Water with Ion Chromatography, *ibid*, 49 (8), pp. 1176—1178, 1977
- 13) 伊藤久昭, 新堀義雄: イオンクロマトグラフィーによる海水中の陰イオンの定量, *分析化学*, 29 (4), pp. 239—243 1980.
- 14) C. Anderson : Ion Chromatography-A New Technique for Clinical Chemistry, *Clinical Chem.*, 22 (9), pp. 1424—1426, 1976.
- 15) 中岡壽子他: イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中のフッ化物イオン、塩化物イオン及び臭化物イオンの定量, *分析化学*, 30 (10), pp. T 97—T 101, 1981.