

# イオンクロマトグラフによる高濃度のイオン成分を含む 事業所からの排水等の窒素化合物の測定法の検討\*

## —UV 検出器と高陽イオン交換容量の分析カラムの適用—

松 本 光 弘\*\*・兎 本 文 昭\*\*

キーワード ①イオンクロマトグラフ ②窒素化合物 ③事業所 ④排水 ⑤温泉

### 要 旨

高濃度のイオン成分を含む事業所からの排水(工場排水, し尿処理場排水)および温泉水の窒素化合物( $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N)の濃度測定に,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N については UV 検出器, また  $\text{NH}_4^+$ -N については高陽イオン交換容量の陽イオン分析カラムを用いて IC 法の検討を行った。この結果,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N 測定に UV 検出器を用いることにより他成分の影響を小さくして  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N を選択的にかつ高感度に測定することができた。また  $\text{NH}_4^+$ -N 測定に高陽イオン交換容量の分析カラム (IonPac CS16) を使用して, 溶離液濃度, カラム温度, 流速, 注入量の適切な分析条件を決めることにより, 高濃度の  $\text{Na}^+$  を含む事業所からの排水および温泉水の  $\text{NH}_4^+$ -N を迅速かつ高感度・高精度に測定が可能であった。

### 1. 緒 言

平成13年に水質汚濁防止法が改正され, アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4^+$ -N) が排水基準の有害物質として追加された(排水基準:  $\text{NH}_4^+$ -N $\times$ 0.4+ $\text{NO}_3^-$ -N+ $\text{NO}_2^-$ -N: 100mg/L 以下)<sup>1)</sup>。また,  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N および  $\text{NH}_4^+$ -N の窒素化合物の水圏での監視は, 水圏<sup>2)</sup>・土壌<sup>2)</sup>・大気圏<sup>3)</sup>での循環系においてその挙動を調べる上で興味深いものであるとともに, 生活排水系<sup>4)</sup>, 農耕地系<sup>5)</sup>, 産業系<sup>6)</sup>より排出されるこれらの対策の上でも重要である。

当研究センターでは公共用水域や事業所からの排水(工場およびし尿処理場等からの処理水)および温泉水等の窒素化合物( $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N)の測定を行っているが, 公共用水域については  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N は既報<sup>7)</sup>で述べたように電気伝導度検出器(Cond 検出器)と紫外吸光光度検出器(UV 検出器)を併用したイオンクロマトグラフ法(IC法: Ion Chromatography法)により, また  $\text{NH}_4^+$ -N も同様に既報<sup>8)</sup>に述べたように IC 法で行っている。しかしながら, 高濃度のイオン成分を含む事業所からの排水および温泉水等について, IC 法による  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N 濃度測定は UV 検出器により他成分(たとえば  $\text{Cl}^-$  等)のピークの影響を小さくして  $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  を選択的に測定するため公共用水域と同様に分析が可能であるが,  $\text{NH}_4^+$ -N 濃度測定についてはとくに, 高濃

\*Studies on Measurement Methods of Nitrogen Compounds in Waste Waters from Business Establishments and so on Which Contain Ionic Species of High Concentrations by Ion Chromatography—Application of UV Detector and Analytical Column with High Cation Exchange Capacity—

\*\*Mitsuhiro MATSUMOTO, Fumiaki UMOTO(奈良県保健環境研究センター)Nara Prefectural Institute for Hygiene and Environment

度の  $\text{Na}^+$  のピークが  $\text{NH}_4^+$  のピークに影響を及ぼすため、 $\text{NH}_4^+$  を測定するのが困難であり、また測定精度が悪くなる場合が多々ある。

したがってこれまで  $\text{NH}_4^+$ -N 濃度測定については JIS 法に記載されている蒸留前処理—吸光光度法<sup>9)</sup> (JIS K0102 42.1, 42.2) が共存物質の影響を受けにくい等の優れている点があるためこの方法により測定を行っているが、この方法は蒸留処理等の手順が煩雑であり、またフェノール等の有害試薬を用いる欠点がある。IC 法は従来の吸光光度法に比べ、前処理が簡単で迅速に分析でき、また 1993 年に工場排水のイオン成分 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) の測定法<sup>10)</sup> (JIS K0102) として IC 法が採用されており、かつ有害物質を用いないクリーンな分析法であるため、今回、事業所からの排水および温泉水等の窒素化合物 ( $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NH}_4^+$ -N) について、 $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N 濃度測定に UV 検出器を用い、また  $\text{NH}_4^+$ -N 濃度測定に高陽イオン交換容量の陽イオン分析カラムを用いて測定方法を検討した。

## 2. 方 法

### 2.1 装置・試薬および前処理

イオンクロマトグラフ (IC) は Dionex 社製のオートサンプラー (MODEL AS50) 付の MODEL DX-320 を用いた。検出器は陰イオン分析用が標準装備の Cond 検出器に UV 検出器 (MODEL AD25) を併用し、陽イオン分析用が標準装備の Cond 検出器を用いた。陰・陽イオン標準試薬は市販標準試薬 (和光純薬製、イオンクロマトグラフ用、1000 mg/L, JCSS 認定品) を適宜、水で希釈して行った。使用した水は超純水製造装置 (ミリポア社製, Milli-Q SP) で製造した 0.005 mS/m 以下の水を用いた。溶離液に用いた  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  およびメタンスルホン酸は和光純薬特級試薬を用いた。

IC 法による試料の前処理は試料の約 5 ml を親水性 PTFE ろ紙 (ADVANTEC 社製, DISMIC-25 HPPTFE0.45, 直径 25 mm  $\phi$ , 孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過した後、IC で測定を行った。

### 2.2 IC 法による $\text{NO}_2^-$ -N, $\text{NO}_3^-$ -N の測定

測定条件は公共用水域の  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N 濃度測定と同様に、分析カラムは IonPac AS12A :

4  $\times$  250 mm, ガードカラムは IonPac AG12A : 4  $\times$  50 mm, サプレッサーは ASRS ULTRA-II 4-mm (ともに Dionex 社製), 溶離液は 0.3 mM  $\text{NaHCO}_3$  / 2.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 流速は 1.5 ml/min, 検出器は Cond 検出器と UV 検出器 (215 nm), オープン温度は 35  $^\circ\text{C}$ , 注入量は 50  $\mu\text{L}$  で行った。なお, IC 法による  $\text{NO}_2^-$ -N および  $\text{NO}_3^-$ -N 濃度は次式により算出した。 $\text{NO}_2^-$ -N =  $\text{NO}_2^- \times (14.007/46.005)$ ,  $\text{NO}_3^-$ -N =  $\text{NO}_3^- \times (14.007/62.004)$ , ここで  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  は IC 法により測定した  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  濃度である。

### 2.3 IC 法による $\text{NH}_4^+$ -N の測定方法の検討

IC 法による高濃度のイオン成分を含む事業所からの排水および温泉水等の  $\text{NH}_4^+$ -N の測定として、高陽イオン交換容量の分析カラム (IonPac CS16) とガードカラム (IonPac CG16) およびサプレッサー (CSRS ULTRA 4-mm) (ともに Dionex 社製) を用いて  $\text{NH}_4^+$  の分析条件を検討した。分析条件の検討は、上記の分析カラムおよびガードカラムを用いて、溶離液濃度変化、カラム温度変化、流速変化および注入量変化による  $\text{Na}^+$  と  $\text{NH}_4^+$  の分離条件の検討を行った。なお、今回用いた高陽イオン交換容量の陽イオン分析カラム (IonPac CS16 : 5  $\times$  250 mm) は陽イオン交換容量が 8400  $\mu\text{eq}/\text{column}$  と従来の広く用いられている高感度陽イオン分析カラム (IonPac CS12A : 4  $\times$  250 mm) の 2800  $\mu\text{eq}/\text{column}$  に比べ陽イオン成分の分離・保持能力が優れている。

$\text{Na}^+$  と  $\text{NH}_4^+$  の分離については分離度 ( $R_s$  : Resolution) により判定した。 $R_s$ <sup>11)</sup> については USP (United States Pharmacopeia) で定義されている  $R_s = 2 \times (t_{R2} - t_{R1}) / (W_2 + W_1)$  を用いた。ただし、 $t_{R1}$  : 前のピークの保持時間,  $t_{R2}$  : 後ろのピークの保持時間,  $W_1$  : 前のピークのピーク幅 (ピーク左右の変曲点位置の接線とベースラインの 2 つの交点間の時間幅),  $W_2$  : 後ろのピークのピーク幅である。通常,  $R_s \geq 1.5$  の時, 2 つのピークは分離していると考えられる。今回,  $R_s$  の対象ピークとして前のピークは  $\text{Na}^+$  のピーク, 後ろのピークは  $\text{NH}_4^+$  のピークである。

排水および温泉水等の  $\text{NH}_4^+$ -N 測定として、 $\text{NH}_4^+$  測定に影響を及ぼす  $\text{Na}^+$  濃度として最大 1000 mg/L を想定し、その中で  $\text{NH}_4^+$ -N 濃度が 1 mg/L を精度よく ( $R_s \geq 1.5$ ) 測定できる分析条件を

検討した。また、従来法による事業所からの排水および温泉水等の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の定量限界は  $0.05 \text{ mg/L}$  であるため、今回の IC 法による目標定量限界は従来法と同様あるいはそれ以上に設定した。

#### 2.4 IC法と従来法による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の比較測定

IC 法と従来法による  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度の比較測定は、奈良県内の事業所からの排水(工場排水4検体, し尿処理場排水16検体)および温泉水9検体の合計29検体について行った。IC 法による測定条件は、2.3 で検討した分析条件に基づき、溶離液濃度は  $30 \text{ mM}$  メタンスルホン酸(MSA), 流速は  $1.0 \text{ mL/min}$ , カラム温度は  $40^\circ\text{C}$ , 注入量は  $10 \mu\text{L}$  で行った。なお, IC 法による  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度は次式により算出した。

$$\text{NH}_4^+\text{-N} = \text{NH}_4^+ \times (14.007/18.039)$$

ここで  $\text{NH}_4^+$  は IC 法により測定した  $\text{NH}_4^+$  濃度である。

従来法による  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  成分濃度の測定は JIS K 0102 42.1 および 42.2 による方法<sup>9)</sup> (蒸留前処理-吸光光度法) で行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 IC法による $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の測定

IC 法による  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  濃度測定について検出器として Cond 検出器と UV 検出器を併用して検討を行った。この結果, UV 検出器を用いることにより他成分(例えば  $\text{Cl}^-$  等)のピークの影響を小さくして  $\text{NO}_2^-$  と  $\text{NO}_3^-$  を選択的にかつ高感度に測定でき, また, Cond 検出器により多成分(たとえば,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等)

を同時に測定することができた。

図 1(A) に Cond 検出器および図 1(B) に UV 検出器による陰イオン測定のカロマトグラムを示した。また, 表 1 に  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  と  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  の定量限界(MQL: Minimum quantitation limit)と変動係数(CV: Coefficient of variation)を示した。なお, MQL の算出方法は各濃度の 5 回測定値の標準偏

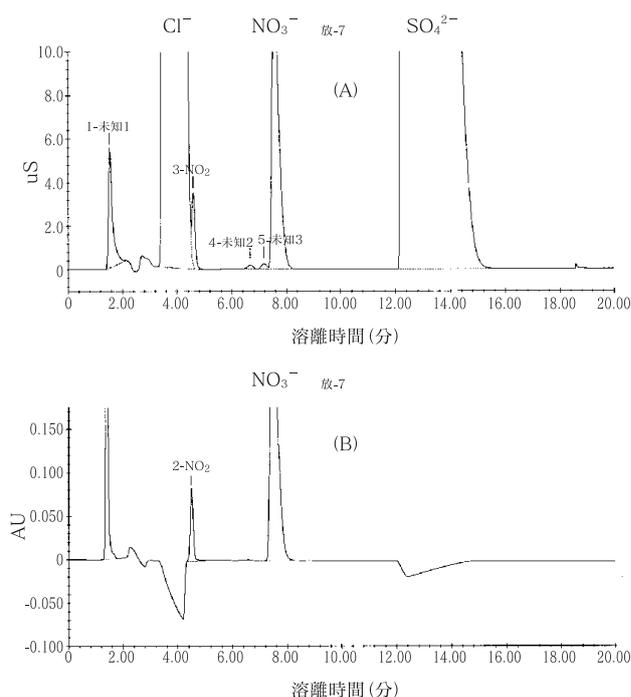


図 1 IC 法による事業所排水(し尿処理場)の陰イオン成分のカロマトグラム

(A) Cond 検出器 (B) UV 検出器

$\text{Cl}^-$  濃度:  $1015 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NO}_2^-$  濃度:  $2.76 \text{ mg/L}$  ( $\text{NO}_2^-$ -N 濃度:  $0.84 \text{ mg/L}$ ),  $\text{NO}_3^-$  濃度:  $27.05 \text{ mg/L}$  ( $\text{NO}_3^-$ -N 濃度:  $6.11 \text{ mg/L}$ )

表 1 各標準溶液および実際試料を用いた場合の  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  の定量限界(MQL)と変動係数(CV)

	$\text{NO}_2^-\text{-N}$					$\text{NO}_3^-\text{-N}$				
	濃度 (mg/L)	検出器				濃度 (mg/L)	検出器			
		Cond		UV			Cond		UV	
	MQL (mg/L)	CV (%)	MQL (mg/L)	CV (%)	MQL (mg/L)	CV (%)	MQL (mg/L)	CV (%)		
標準試料	0.01	0.012	12.1	0.004	3.2	0.01	0.019	19.2	0.006	7.1
	0.03	0.010	3.5	0.003	2.0	0.03	0.012	4.1	0.005	2.3
	0.05	0.010	2.1	0.003	1.8	0.05	0.014	2.7	0.005	2.4
実際試料	2.76	—	—	—	0.06	27.05	—	0.07	—	0.06

注入量:  $50 \mu\text{L}$

MQL: 定量限界 CV: 変動係数 Cond: Cond 検出器 UV: UV 検出器

差の10倍(10 $\sigma$ )をMQLとした。表1に示したように、UV検出器で測定することによりCond検出器に比べてMQLが約3倍程度向上した。注入量50 $\mu$ LでUV検出器を用いることによりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NおよびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NのMQLは0.004mg/Lおよび0.006mg/Lであり、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N濃度の当初の目標定量限界である0.01mg/Lをクリアすることができた。また、表1に示したように実際試料(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N濃度:2.76mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N濃度27.05mg/L)のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NおよびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NのCVは0.06%および0.06%であり良好であった。

### 3.2 IC法によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの測定

IC法によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの測定は、公共用水域の河川水等の陽イオン分析に広く用いられているカラム(IonPac CS12A)を用いて分析条件<sup>8)</sup>(MSA濃度:15mM, 流速:1.0mL/min, カラム温度:35 $^{\circ}$ C, 注入量:10 $\mu$ L)で測定した場合、図2(A)に示したように事業所からの排水の測定では、Na<sup>+</sup>濃度が高濃度の時にはNa<sup>+</sup>のピークとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>

のピークの分離が悪く、Na<sup>+</sup>ピークに隣接しているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のピークに影響を及ぼす。このためIC法でNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を精度よく測定するためには、Na<sup>+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分離をよくしなければならない。今回、IC法でNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を精度よく測定するために、Na<sup>+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分離をよくすることが必要なので、陽イオン分析の高陽イオン交換容量のカラム(IonPac CS16)を用いて、①溶離液(メタンスルホン酸, MSA(Methanesulfonic acid))濃度の変化によるNa<sup>+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のRs(以下, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と略), ②カラム温度の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ③流速の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ④高濃度Na<sup>+</sup>の場合のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>および⑤高濃度Na<sup>+</sup>が存在している時の注入量の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を検討した。

表2, 表3および表4に検討した結果を示した。なお, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と分析時間(IC分析のリテンション時間)とは相反する傾向があり, つまり分析時間をできるだけ短く, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>をできるだけ大きくしたいため, 分析時間は30分以内, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は1.5以上を目標として検討を行った。

#### 3.2.1 溶離液濃度の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と溶離時間

表2の1)に, 標準溶液(Na<sup>+</sup>:50mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:2mg/L)を用い, 流速1.0mL/min, カラム温度40 $^{\circ}$ C, 注入量10 $\mu$ Lで, MSA溶離液濃度を20mM, 25mM, 30mM, 35mM, 40mMと変化させた時のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を示した。溶離液濃度を20mMから40mMまで変化させた場合, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は5.40から3.26となり, 溶離液濃度が20mMの時がもっとも分離がよかった。しかしながら, 溶離時間(ET: Elution time)がもっとも遅いCa<sup>2+</sup>が測定されるまでの測定時間は57分から15分であり, 溶離液濃度が20mMの時がもっとも時間を要した。この結果, 溶離濃度としてRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と測定時間から考慮すれば30mMが適当であると考えられた。MSA溶離液濃度が30mMの時, Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.23, 測定時間は24.9分であった。

#### 3.2.2 カラム温度の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と溶離時間

次に表2の2)に, 標準溶液(Na<sup>+</sup>:50mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:2mg/L)を用い, MSA溶離液濃度30mM, 流速1.0mL/min, 注入量10 $\mu$ Lでカラム温度を30 $^{\circ}$ C, 35 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 45 $^{\circ}$ Cと変化させた時のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を示した。カラム温度を30 $^{\circ}$ Cから45 $^{\circ}$ Cまで変化させた場合, カラム温度が高くなるに従いイ

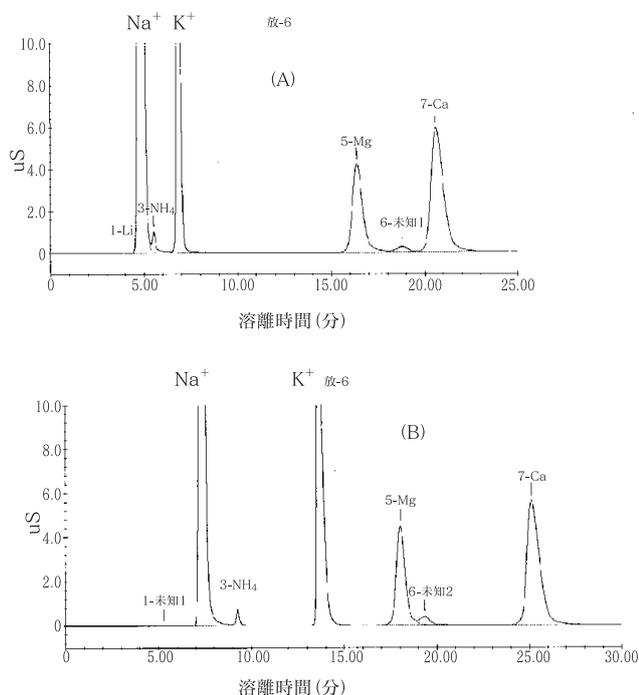


図2 IC法による事業所排水(し尿処理場)の陽イオン成分のクロマトグラム

(A)汎用の陽イオン分析用カラム(IonPac CS12A)使用 (B)高陽イオン交換容量の陽イオン分析用カラム(IonPac CS16)使用  
Na<sup>+</sup>濃度:454mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度:1.66mg/L(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度:1.29mg/L)

表 2 IC法の測定条件によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分離条件と分離度1) MSA 溶離液濃度変化による溶離時間(ET: min)と分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

イオン種	MSA 濃度					
	20mM	25mM	30mM	35mM	40mM	
ET	Na <sup>+</sup>	9.88	8.30	7.28	6.75	6.18
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.82	10.62	9.20	8.45	7.65
	K <sup>+</sup>	19.95	16.32	13.85	12.63	11.32
	Mg <sup>2+</sup>	39.90	25.05	17.87	14.43	11.32
	Ca <sup>2+</sup>	57.08	35.43	24.92	19.92	15.38
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.40	4.75	4.23	3.49	3.26	

Na<sup>+</sup>: 50mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2 mg/L K<sup>+</sup>: 10mg/L  
 Mg<sup>2+</sup>: 10mg/L Ca<sup>2+</sup>: 50mg/L Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Na<sup>+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のピークの見分け度(Rs)  
 流速: 1.0mL/min カラム温度: 40℃ 注入量: 10μL

2) カラム温度変化による溶離時間(ET: min)と分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

イオン種	カラム温度				
	30℃	35℃	40℃	45℃	
ET	Na <sup>+</sup>	7.60	7.43	7.30	7.18
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.68	9.43	9.22	9.03
	K <sup>+</sup>	15.40	14.67	13.95	13.33
	Mg <sup>2+</sup>	17.93	17.78	17.80	17.83
	Ca <sup>2+</sup>	25.58	25.15	24.87	24.62
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.59	4.38	4.23	4.12	

Na<sup>+</sup>: 50mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2 mg/L K<sup>+</sup>: 10mg/L  
 Mg<sup>2+</sup>: 10mg/L Ca<sup>2+</sup>: 50mg/L  
 MSA 濃度 (Methanesulfonic acid 濃度): 30mM  
 流速: 1.0mL/min 注入量: 10μL

3) 流速変化による溶離時間(ET: min)と分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

イオン種	流速				
	0.8mL/min	1.0mL/min	1.2mL/min	1.5mL/min	
ET	Na <sup>+</sup>	9.15	7.32	6.10	4.88
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11.55	9.25	7.72	6.18
	K <sup>+</sup>	17.47	13.97	11.68	9.40
	Mg <sup>2+</sup>	22.30	17.88	14.92	11.95
	Ca <sup>2+</sup>	31.13	24.95	20.83	16.73
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.53	4.23	3.85	3.37	

Na<sup>+</sup>: 50mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2 mg/L K<sup>+</sup>: 10mg/L  
 Mg<sup>2+</sup>: 10mg/L Ca<sup>2+</sup>: 50mg/L  
 MSA 濃度: 30mM カラム温度: 40℃ 注入量: 10μL

オン成分のETは若干早くなるが、Na<sup>+</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>については、ETはNa<sup>+</sup>が7.60から7.18分、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が9.68から9.03分と大きな差異は認められず、またRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.59から4.12に若干悪くなるが、温度の制御がしやすい40℃が適温であると考えられた。カラム温度が40℃の時Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.23、測定時間は24.9分であった。

3.2.3 流速の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と溶離時間

表 2 の 3) に、標準溶液(Na<sup>+</sup>: 50mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 2 mg/L)を用い、MSA 溶離液濃度30mM、カラム温度40℃、注入量10μLで、溶離液の流速を0.8mL/min、1.0mL/min、1.2mL/min、1.5mL/minと変化した時のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を示した。溶離液の流速を0.8mL/minから1.5mL/minまで変化した場合、流速が早くなるに従い測定時間は31.1分から16.7分と早くなるが、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.53から3.37と悪くなった。流速が0.8mL/minの場合、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.53と良好であるが、測定時間が30分以上時間を要することより、流速が1.0mL/minの場合、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は4.23と若干悪くなるが、測定時間が25分以内であることより1.0mL/minが適当であると考えられた。

3.2.4 高濃度Na<sup>+</sup>の場合のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

表 3 に、Na<sup>+</sup>濃度が高濃度の2種の標準溶液(Na<sup>+</sup>: 500mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1 mg/LおよびNa<sup>+</sup>: 1000mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1 mg/L)を用い、注入量10μLで、上記の条件(溶離液濃度変化、温度変化、流速変化)でのRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を示した。この結果、MSA濃度30mM、カラム温度40℃、流速1.0mL/minの時、Na<sup>+</sup>濃度500mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1 mg/Lの場合、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.35であり、また、Na<sup>+</sup>濃度が1000mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1 mg/Lの場合、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は2.86であり、この条件ではNa<sup>+</sup>濃度が1000mg/Lの高濃度の場合でも、Na<sup>+</sup>の影響がなくNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の測定が十分可能であると考えられた。

3.2.5 注入量の変化によるRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>および定量限界

表 4 に、Na<sup>+</sup>濃度が高濃度の2種の標準溶液(Na<sup>+</sup>: 500mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1 mg/LおよびNa<sup>+</sup>: 1000mg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1 mg/L)を用い、MSA 溶離液濃度30mM、カラム温度40℃、流速1.0mL/minの分析条件で、注入量を5μLから50μLに変化した時のRs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の検出限界(MDL: Minimum detection limit)、定量限界(MQL)と変

**表 3 IC法の測定条件によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分離度(高濃度Na<sup>+</sup>の場合)**

1) MSA 溶離液濃度変化による分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Na <sup>+</sup> 濃度	MSA 濃度				
	20mM	25mM	30mM	35mM	40mM
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 500mg/L	4.00	3.51	3.35	3.11	2.79
1000mg/L	3.52	3.38	2.86	2.65	2.42

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 1 mg/L  
 流速 : 1.0mL/min カラム温度 : 40℃ 注入量 : 10μL

2) カラム温度変化による分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Na <sup>+</sup> 濃度	カラム温度			
	30℃	35℃	40℃	45℃
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 500mg/L	3.42	3.38	3.35	3.35
1000mg/L	2.96	2.91	2.86	2.83

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 1 mg/L  
 MSA 濃度 : 30mM 流速 : 1.0mL/min 注入量 : 10μL

3) 流速変化による分離度(Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Na <sup>+</sup> 濃度	流速			
	0.8mL/min	1.0mL/min	1.2mL/min	1.5mL/min
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 500mg/L	3.48	3.35	3.16	2.86
1000mg/L	3.19	2.86	2.71	2.60

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 1 mg/L  
 MSA 濃度 : 30mM カラム温度 : 40℃ 注入量 : 10μL

動係数(CV)を示した。なお、MDL、MQLの算出方法は各濃度の5回測定値の標準偏差の3倍(3σ)および10倍(10σ)をそれぞれMDLとMQLとした。Na<sup>+</sup>500mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>1mg/Lの時、注入量を5μLから50μLに変化させた時、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.67から2.56、Na<sup>+</sup>1000mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>1mg/Lの時、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.14から2.19となった。

しかしながら、表4に示したように、注入量が5μLの場合、注入量が少ないため、Na<sup>+</sup>500mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>1mg/Lの時、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.67とよいが、CVも2.7%と大きくかつMQLも大きく、Na<sup>+</sup>1000mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>1mg/Lの時、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.14とよいが、CVも3.5%と大きくかつMQLも大きいため、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とCVを考慮した場合、注入量は10μLがよいと思われる。この場合、Na<sup>+</sup>濃度が1000mg/L共存している場合、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は3.35、CVは0.6%、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のMQLは0.06mg/L(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NのMQLは0.05mg/L)であり、またNa<sup>+</sup>濃度が1000mg/L

**表 4 IC法の注入量によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分離度と定量限界(高濃度Na<sup>+</sup>の場合)**

1) Na<sup>+</sup> : 500mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 1 mg/L

		注入量					
		5μL	10μL	20μL	30μL	40μL	50μL
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		3.67	3.35	3.07	2.75	2.68	2.56
PA	avg	32005	51475	124691	177888	222889	253353
	std	865	333	580	598	569	759
	CV(%)	2.7	0.6	0.5	0.3	0.3	0.3
MDL(mg/L)		0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
MQL(mg/L)		0.27	0.06	0.05	0.03	0.03	0.03

2) Na<sup>+</sup> : 1000mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 1 mg/L

		注入量					
		5μL	10μL	20μL	30μL	40μL	50μL
Rs-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		3.14	2.86	2.66	2.45	2.25	2.19
PA	avg	24760	61388	116815	161080	202547	224403
	std	860	370	674	904	1010	1063
	CV(%)	3.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
MDL(mg/L)		0.10	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
MQL(mg/L)		0.35	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05

MSA濃度 : 30mg/L 流速 : 1.0mL/min カラム温度 : 40℃  
 PA : ピーク面積 avg : 平均値 std : 標準偏差  
 CV : 変動係数 MDL : 検出限界 MQL : 定量限界

共存している場合でも、Rs-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は2.86、CVは0.6%、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のMQLは0.06mg/L(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NのMQLは0.05mg/L)であった。

以上の検討結果により、IonPack CS16を用いた場合、溶離液濃度としてMSA濃度30mM、カラム温度40℃、溶離液の流速1.0mL/min、注入量10μLで、Na<sup>+</sup>濃度が1000mg/L共存している場合でも、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NのMQLとして0.05mg/Lまで精度よく測定することが可能であり、当初の目標定量限界である0.05mg/Lをクリアすることができた。

図2(B)に今回の検討で得られた測定条件での事業所からの排水の陽イオン分析のクロマトグラムを示した。

### 3.2.6 IC法と従来法との比較

奈良県内の事業所からの排水および温泉水等の試料29検体について今回検討を行ったIC法と従来法により測定したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度の比較を表5と図3に示した。表5については、事業所から

の排水(工場排水, し尿処理場排水)および温泉水の試料水中の  $\text{Na}^+$  濃度により分類した2種のカラム(CS12A<sup>8)</sup>, CS16)を用いたIC測定の結果も示した。 $\text{Na}^+$ 濃度が200mg/L前後までは従来の低陽イオン交換容量カラムであるCS12Aでも測定可能であるが, $\text{Na}^+$ 濃度が300mg/Lを超えると, $\text{NH}_4^+$ のピークが $\text{Na}^+$ のピークに重なり測定が困難であった。さらに, $\text{Na}^+$ 濃度が350mg/L以上になれば, $\text{NH}_4^+$ のピークが完全に $\text{Na}^+$ のピーク上に乗るかあるいは $\text{Na}^+$ のピークに埋没することにより測定が不可能であった。一方,今回検討を行った高容量交換カラムであるCS16Aを用いた場合には, $\text{Na}^+$ 濃度が1000mg/Lでも十分に測定が可能であった。ただし, $\text{Na}^+$ 濃度が1000mg/L以上の試料水については, $\text{Na}^+$ 濃度が1000mg/L程度になるように希釈して測定を行った。

また,図3より $\text{NH}_4^+$ -N濃度についてIC法と従来法との回帰式が $y=1.04x+0.05$ ( $r^2:1.00$ ,  $n:29$ )であり,IC法と従来法による $\text{NH}_4^+$ -N濃度により一致がみられ,回帰分析の結果1%の危険率で有意であった。分析精度を比較すれば,今回のIC法のMQLは0.05mg/L, CVは0.6%であり,一方,従来法のMQLは0.05mg/L, CVは5%前後であり, MQLについては同じであるが, CVについてはIC法が従来法に比べてはるかに良好

であった。前処理についてもIC法は試料をろ過するだけで非常に簡便であるが,一方,従来法は蒸留等の前処理が非常に煩雑であり時間も要する。分析時間についてもIC法は1試料について約30分以内で分析可能であり,従来法の蒸留等に1試料2時間以上費やすことと比較すれば,短時間で分析が可能である。分析操作についても従来法でフェノール等の有害試薬を使用するが,IC法は有害試薬を一切使用しないクリーンな分析法であると言える。

以上のことから,IC法に高陽イオン交換容量の陽イオン分析カラムを用いて,溶離液濃度,カラム温度,流速,注入量の適切な分析条件を決め

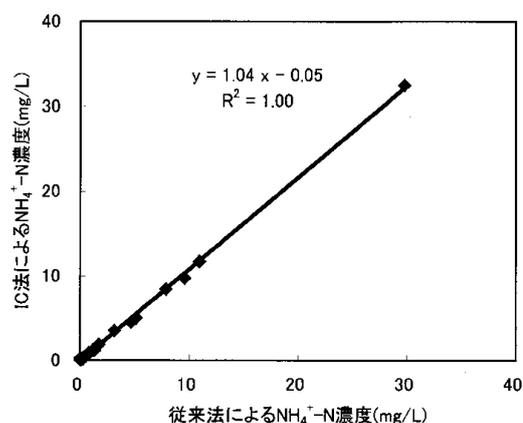


図3 IC法と従来法による $\text{NH}_4^+$ -N濃度の比較

表5 IC法と従来法による $\text{NH}_4^+$ -N濃度の比較およびIC法による2種のカラム(CS12A, CS16)の比較

試料水	従来法		IC法		比*2
	$\text{Na}^+$ 濃度	mg/L	CS12A*1	CS16	
			$\text{NH}_4^+$ -N濃度		
事業所排水 (し尿処理場)	14~25	9.6~11	○	9.7~12	0.94~0.98
	302~336	0.36~1.6	△	0.27~1.7	0.80~1.03
	381~627	0.24~7.9	×	0.23~8.5	0.80~1.13
事業所排水 (工場)	24~156	0.13~5.1	○	0.14~5.1	0.93~1.02
	303	0.27	△	0.33	0.82
	537	4.7	×	4.5	1.03
温泉水	7~227	<0.05~0.59	○	<0.05~0.65	—~0.93
	324~333	0.53~0.81	△	0.50~0.93	0.87~1.06
	442~3026	0.26~30	×	0.30~33	0.88~1.09

\*1 ○:測定可能 △:測定困難 ×:測定不可  
CS12Aの測定条件は引用文献8)参照

\*2 比:(従来法による $\text{NH}_4^+$ -N濃度)/(IC法による $\text{NH}_4^+$ -N濃度)

ることにより、高濃度の $\text{Na}^+$ を含む事業所からの排水および温泉水の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ を迅速かつ高感度・高精度に測定が可能である。

#### 4. ま と め

IC法による分析は迅速・多成分同時測定、かつ有害試薬を使用しないクリーンな分析法である。本法を事業所からの排水および温泉水の $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ および $\text{NH}_4^+-\text{N}$ の測定に適用することにより、蒸留等の煩雑な手順が要らず、またフェノール等の有害試薬も用いることなく、これまで半日程度要していた分析の時間短縮が可能であり、危機管理にも迅速に対応できると考えられる。

今回、事業所からの排水(工場排水、し尿処理場排水)および温泉水の $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ についてUV検出器、また $\text{NH}_4^+-\text{N}$ について高陽イオン交換容量の陽イオン分析カラムを用いてIC法の測定について検討を行った。この結果、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 測定にUV検出器を用いることにより $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ を選択的にかつ高感度に測定することができ、また $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 測定に高陽イオン交換容量の分析カラム(IonPac CS16)を使用して、溶離液濃度、カラム温度、流速、注入量の適切な分析条件を決めることにより、高濃度の $\text{Na}^+$ を含む事業所からの排水および温泉水の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ を迅速かつ高感度・高精度に測定が可能であった。今後の課題としてさらに多くの試料についてデータを蓄積していきたいと考えている。

以上のことから、これまでの研究の結果、公共用水域および事業所からの排水および温泉水の窒素化合物の測定についてIC法でできることが可

能になったと考えられる。

#### 謝 辞

本研究は当研究センターの調査研究として行った。研究を遂行するに当たり、水環境担当の関係諸氏に深謝の意を表します。

#### —引用文献—

- 1) 環境六法：第5章 水質汚濁・地盤沈下，水質汚濁防止法，排水基準を定める省令，附則別表，p.1143-1148，中央法規出版，平成16年度版，平成16年3月
- 2) 例えば，田淵俊雄：水・土壌圏における窒素の挙動と循環，用水と排水，**41**，886-890(1999)
- 3) 例えば，玉置元則：化学物質がもたらした大気環境の混乱と秩序の回復，環境技術，**30**，725-733(2001)
- 4) 稲森悠平，藤本政志，須藤隆一：生活系排水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素対策，用水と排水，**41**，891-898(1999)
- 5) 川島博之：農耕地より生じる硝酸態窒素負荷とその抑制：用水と排水，**41**，899-903(1999)
- 6) 中島 淳：産業系由来硝酸性・亜硝酸性窒素対策，用水と排水，**41**，904-908(1999)
- 7) 松本光弘，武田耕三，木本聖子，平井佐紀子，兔本文昭，仲澤喜代重：イオンクロマトグラフによる公共用水域のアンモニア性窒素と亜硝酸性窒素測定への適用—迅速・高感度測定法の検討と窒素化合物の挙動—，環境技術，**35**，605-611(2006)
- 8) 松本光弘，武田耕三，木本聖子，平井佐紀子，兔本文昭，仲澤喜代重：イオンクロマトグラフによる公共用水域のアンモニア性窒素の迅速・高感度測定法の検討，環境技術，**35**，518-524(2006)
- 9) 工場排水試験法：JIS K0102(1998)，42.1，42.2，p143-146，日本規格協会，平成10年4月
- 10) 工場排水試験法：JIS K0102(1998)，35.3( $\text{Cl}^-$ )，37.2( $\text{Br}^-$ )，43.1.2( $\text{NO}_2^-$ )，43.2.5( $\text{NO}_3^-$ )，41.3( $\text{SO}_4^{2-}$ )，48.3( $\text{Na}^+$ )，49.3( $\text{K}^+$ )，42.5( $\text{NH}_4^+$ )，日本規格協会，平成10年4月
- 11) 岡田哲男，山本 敦，井上嘉則：クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析，p.55，エヌ・ティー・エス，2002年3月；USP(United States Pharmacopeia) X X III-5，<621>Chromatography