

I 研 究 報 告

[山梨衛公研年報 第33号 1~4頁, 1989]

イオンクロマトグラフィーと従来法による飲用地下水及び 温泉水の陰イオン定量の比較検討

小林 浩 深澤喜延

Comparative Study on the Determination of Chloride, Sulfate and Nitrate in Ground Water and Hot Spring Water by Ion Chromatography and Conventional Method

Hiroshi KOBAYASHI and Yoshinobu FUKASAWA

イオンクロマトグラフィー（以下IC法）は1975年 Small¹⁾らにより開発され、様々な陰・陽イオン分析に用いられている。検出器の感度を変えることにより $\mu\text{g}/\ell$ から mg/ℓ までのイオン種を、複雑な前処理なしに迅速かつ同時に分離定量することができる。そのために、十数年の間に各分野に幅広く普及し、温泉水²⁻⁴⁾、大気⁶⁾、雨水⁷⁻⁹⁾、河川水¹⁰⁾など様々な分野の分析に应用されている。

温泉水への応用では、世取山^{2,3)}、中岡⁴⁾、小林⁵⁾が陰・陽イオンの分析を報告し、山本¹¹⁾は水試料の陰イオンを分析している。

また、衛生試験法¹²⁾では一般試験法に採用され、4.環境試験法の中の、1.水質試験に収載され、IC法と従来法の試験方法で高い相関関係が記載されている。

山梨県内にある温泉の陰イオンの主成分は塩素イオン (Cl^-)、炭酸水素イオン (HCO_3^-) ならびに硫酸イオン (SO_4^{2-}) である。一方、飲用に供する地下水の陰イオンとしては硝酸イオン (NO_3^-) が重要である。これらの陰イオンの分析は滴定法などで個々に実施してきた。

そこでノンサプレッサー型IC法を用いて実際の試料分析に適用できるか否かを検討することを目的に、IC法と従来から用いられている滴定法、比色法及び比濁法とにより、温泉水24件、飲用地下水23件の試料中の Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の分析を試みた。

各試験法の相関及び測定値のかたよりの有無を調べるため t-検定¹³⁾ (危険率5%) を行ない、IC法が実試料に应用することができることを確認したので報告する。

実 験 方 法

1 試料

(1) 温泉水について

1990年2月に甲府保健所管内7件、石和保健所管内9件、日下部保健所管内8件の計24件の温泉水を採取し、試料とした。

(2) 飲用地下水について

1990年5月18日韮崎保健所管内より採取した23件を試料とした。

2 試薬

試薬は、すべて市販のJIS特級品を用いた。またIC法での検量線は、和光純薬工業(株)製のIC用標準液を適宜精製水で希釈して作成した。

3 装置

表1 IC測定条件

装 置	島津イオンクロマトグラフ HIC-6A
検 出 器	電気伝導度検出器
カ ラ ム	Shim-pack IC-A1 Shim-pack IC-AG1 (ガードカラム)
カラム温度	45°C
溶 離 液	2.5mMフタル酸 2.4mMトリス (ヒドロキシメチル)アミノメタン
速 度	1.4ml/min
注 入 量	20 $\mu\ell$

- (1) イオンクロマトグラフ
装置及び測定条件を表1に示した。
- (2) 分光光度計：(株)日立製作所製モデル228A
- (3) pH計：ガラス電極，東亜電波工業(株)
HM-30S
- (4) 導電率計：東亜電波工業(株)CM-40S

4 pH, 導電率の測定

研究所に搬入後直ちに測定した。

5 IC法での測定

0.45 μ mのメンブランフィルターを通した試料を注入し、ピーク高さ法により測定した。

6 各イオンの従来法による測定

- Cl⁻：モール法¹⁴⁾
 SO₄²⁻：BaSO₄比濁法¹⁴⁾
 NO₃⁻：カドミウム・銅カラム還元法¹⁵⁾

結果及び考察

1 検量線の作成

標準液は適宜精製水で希釈し段階的に作成した。検量線はピーク高さ法でCl⁻を14mg/l, SO₄²⁻を56mg/l, NO₃⁻を42mg/lまでとし、図1のような原点を通る直線が得られた。またいずれのイオンとも相関係数は0.999以上であったが、これより高い部分では検量線の直線性がそこなわれた。検水をこの範囲に入るように精製水で希釈した。

表2 既知濃度水によるIC法及び従来法による定量結果の比較

	A液 (123 μ S/cm)		B液 (1,230 μ S/cm)		C液 (6,150 μ S/cm)	
	IC法	従来法	IC法	従来法	IC法	従来法
Cl ⁻	17.4	16.4	171.6	171.7	861.1	850.8
	0.41	0.48	4.89	0.27	5.95	3.86
	2.36	2.94	2.85	0.16	0.69	0.45
	102.4	96.6	101.3	101.3	101.6	100.4
SO ₄ ²⁻	13.9	13.1	135.0	130.9	680.9	663.0
	0.43	0.17	1.74	1.13	5.21	5.31
	3.09	1.31	1.29	0.86	0.76	0.80
	98.5	96.4	99.3	96.3	100.2	97.6
NO ₃ ⁻ -N	2.80	2.8	27.9	27.4	141.9	135.6
	0.05	0.17	1.17	0.27	2.03	2.14
	1.74	6.05	4.26	0.98	1.43	1.57
	101.7	100.3	98.8	98.4	102.3	97.5

注：1 段目-平均値 (mg/l) 2 段目-標準偏差 (mg/l)
 3 段目-変動係数% 4 段目-回収率% (n=3)

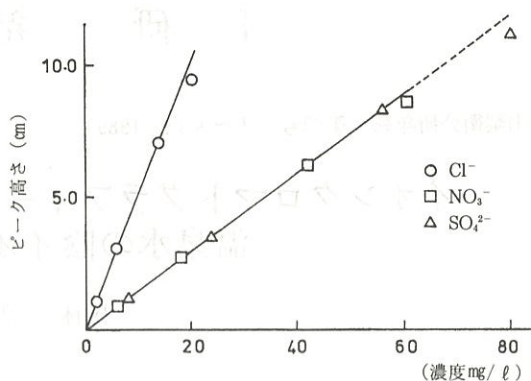


図1 各イオンの検量線

2 既知濃度水での検討

NaCl, KNO₃, NaSO₄を用いて既知濃度水を作成した。A液(導電率:123 μ S/cm)は飲用水を想定し, B液(1,230 μ S/cm)及びC液(6,150 μ S/cm)は温泉水又は鉱泉水を想定した。結果を表2に示した。

Cl⁻はIC法がA液からC液まで再現性よく良好な回収率が得られた(101.6~102.4)のに対し, モール法では低濃度のA液での回収率が96.6%にとどまった。

SO₄²⁻もCl⁻と同様IC法が比濁法を上回り, 回収率が2~3%の差があった。

NO₃⁻も前2者と同様の傾向であったが両法とも良い結果が得られた。

3 試料への適応

pHは溶存物質を推定する指標となり, また温泉では泉質を決定する重要な要因である。また, 導電率はICに注入する際, 希釈倍率を決める重要な参考指数となる。温泉水及び飲用地下水の導電率の分布を図2に, pHの分布を図3に, また各イオンの相関係数, 及び測定範囲を表3に示した。

温泉水におけるpHの範囲は7.64~9.36であり中性からアルカリ性であった。また導電率は173.7~3,080であった。飲用地下水ではpHが5.67~7.48で弱酸性から中性であった。導電率は117.5~394であった。

(1) Cl⁻について

全試料の相関図を図4に示した。

IC法ではこのイオンが, 他のイオンにくらべ感度が高く, 温泉水などの高濃度のサンプルでは数百倍以上もの希釈をしなくてはならないため, 誤差を増大させてしまう。

一方, モール法ではAgClの白濁のため終点判定が難しく測定者による誤差をまねいてしまう。

双法の結果を比較すると一長一短はあるが, 十分に注

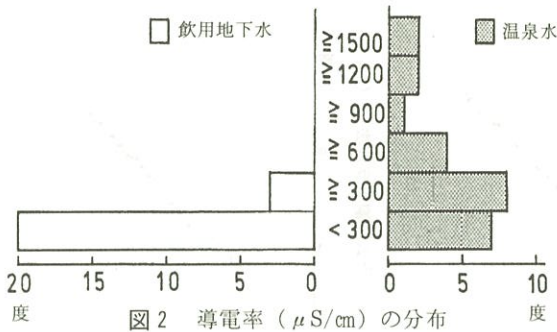


図2 導電率 ($\mu\text{S/cm}$) の分布

意し希釈操作を行なえばIC法による誤差は防げるものと考えられた。

温泉水ではIC法と従来法とで有意差は見られなかったが、濃度が10mg/l前後の飲用地下水では有意差がみられ、滴定法がIC法に比べ低い結果となった。温泉水は多くのCl⁻を含むため滴定による誤差が比較的小ないためと考えられた。

世取山²⁾や中岡⁴⁾は温泉水を、サブレッサー型ICを用いて、モール法との比較試験を行ない、相関係数 $r=0.99$ と $r=0.997$ を得ている。今回我々が行なった試験でも温泉水で相関係数 $r=0.999$ と大変高い相関を得た。

また、衛生試験法・注解¹²⁾の報告では、相関係数 $r=0.997$ と報告されているが、飲用地下水でも相関係数 $r=0.996$ となり、高い相関が得られた。

Cl⁻は水道法¹⁶⁾で水質基準が定められており200mg/l以下とされている。今回の結果から基準値の $\pm 50\%$ のデータについても検討した結果、相関係数 $r=0.998$ ($n=5$) かつ有意差は見られなかった。

(2) SO₄²⁻について

全試料の相関図を図5に示した。

IC法ではCl⁻の約2分の1の相対感度が得られた。希釈操作以外の前処理もなく、測定することができた。

従来からの測定法としては比濁法や重量法等があるが、我々は、比濁法を採用してきた。

表3 相関係数及び定量範囲

試料水		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ -N
温泉水	相関係数	0.999	0.997	0.998
	IC法	5.6~802	0~391	0~3.5
	従来法	4.3~799	3.9~339	0~3.2
飲用地下水	相関係数	0.996	0.989	0.997
	IC法	1.7~37.9	0.9~31.4	0~24.9
	従来法	1.7~38.9	4.9~33.1	0~24.4

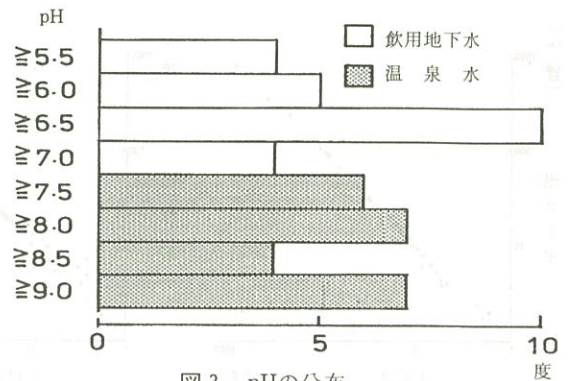


図3 pHの分布

比濁法は操作が簡単、迅速であるが、検量線の直線性が悪く¹⁷⁾、BaSO₄生成時の条件がわずかに変わっても良好な再現性を示さなくなる。また定量範囲もせまいため¹⁵⁾、細かく標準をとる必要がある。また、BaCl₂を入れてから吸光度測定までの時間が、吸光度に与える影響が大きく、時間経過とともに懸濁状態が変わってくるため、正確に30秒後に測定した。

検定の結果、Cl⁻と同様にSO₄²⁻濃度の高い温泉水では有意差が見られなかったが、一般飲料水では比濁法が有意に高いという結果になった。

これは定量感度が低いため¹⁵⁾上水試験方法では定量下限を10mg/lとしている。通常SO₄²⁻濃度が低い飲料水では、温泉水に比べ多くの試料採取を必要とし、検水のわずかな濁りなどが正の誤差を与えていると考えられた。したがって、低濃度試料の定量については、IC法を採用する方がよいと考えられる。

温泉水で世取山²⁾は比濁法とにより相関係数 $r=0.96$ を報告した。衛生試験法・注解¹²⁾では、EDTA滴定法により相関係数 $r=0.990$ と報告されている。我々が行なった試験では、温泉水で相関係数 $r=0.997$ 、飲用地下水で相関係数 $r=0.989$ と良好な結果を得た。

(3) NO₃⁻について

全試料の相関図を図6に示した。

このイオンはSO₄²⁻とほぼ等しい相対感度であった。従来法は感度が良くppbレベルまで測定できるが、飲用水等の検査では、前処理が複雑でルーチン業務には不向きな面が多い。

しかし、IC法ではこうした煩わしさは省くことができる。

温泉水では24検体中2検体のみに検出されたため検定は行なわなかった。一般飲料水ではIC法が従来法に比べ高く、有意差がみられた。これは、5mg/l以下の検水でカドミウム・銅カラム法がIC法より低く定量されたためと考えられた。

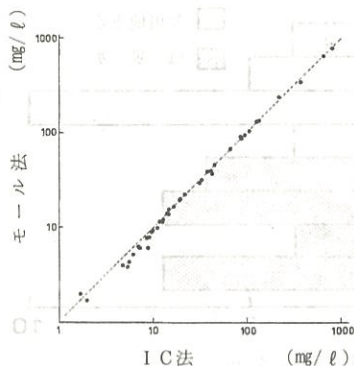


図4 Cl⁻の相関 (n=47)

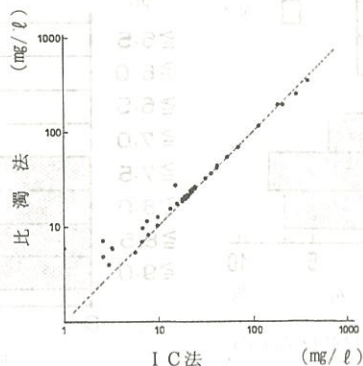


図5 SO₄²⁻の相関 (n=44)

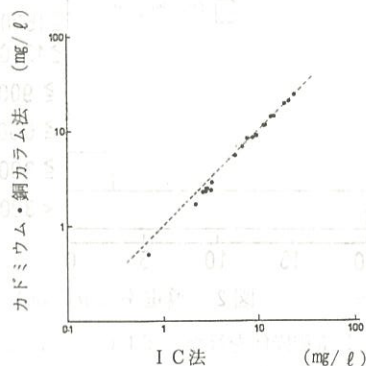


図6 NO₃⁻-Nの相関 (n=24)

衛生試験法・注解¹²⁾では、サリチル酸ナトリウム法により相関係数 $r=0.959$ の結果が報告され、また山本ら¹¹⁾によるカドミウム・銅カラム法で相関係数 $r=0.999$ を発表している。今回我々が行なった結果でも温泉水で相関係数 $r=0.998$ 、飲用地下水で相関係数 $r=0.997$ の高い相関が得られた。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の総量は、水道法¹⁶⁾により基準が 10mg/l 以下と定められている。そこで基準値の $\pm 50\%$ のデータについて検討したところ、相関係数 $r=0.98$ ($n=11$) かつ有意差は見られなかった。

まとめ

温泉水及び飲用地下水中の陰イオンの定量法として、ノンサブレッサー型IC法と従来法との比較をしたが、両法のデータには大変高い相関関係が認められた。IC法はメンブランフィルターを通しICに注入するだけで、一度に多くのイオンを、短時間に、かつ、迅速に分離定量することができ、ルーチン業務には大変有効な手段である。また必要とする試料量も大幅に少なくすることができる。

(1) Cl⁻は、従来のモール法が滴定終末点が変わりにくいなど熟練を要したが、IC法では低濃度まで測定が可能であった。

(2) SO₄²⁻は比濁法での検量線が濃度と比例せず、多数の標準液を作成する必要があるばかりでなく、厳密な操作が求められた。これに対しIC法では特別な操作は必要としない。

(3) NO₃⁻の濃度は一般に低いが、従来のカドミウム・銅カラム法では高感度ではあるものの前処理の複雑さと廃液処理のわずらわしさがあった。

以上のことから、IC法は操作性、簡便性、精度ともに充分実用に耐え、高い相関関係が得られた。温泉分析法への採用が望まれる。

(1990年3月地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学部会 環境・薬事分科会にて一部発表)

文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: Anal. Chem., 47, 1801~1809 (1975)
- 2) 世取山 守, 岡田幸治, 福富 清: 温泉工学会誌13, 139~145 (1979)
- 3) 世取山 守ら: 温泉工学会誌 23, 15~21 (1989)
- 4) 中岡寿子ら: 分析化学 30, T97~T101 (1981)
- 5) 小林光子, 見目ススム, 福田龍次: 栃木衛研報 14, 57~59 (1984)
- 6) 松本光弘ら: 全国公害研会誌 6, 15~21 (1981)
- 7) 田中 茂ら: 分析化学 37, 665~670 (1988)
- 8) 松本光弘ら: 奈良衛研年報 14, 87~91 (1979)
- 9) 松本光弘, 植田直隆, 上田栄次: 奈良衛研年報 18, 41~47 (1983)
- 10) 古谷 博, 笹山 弘: 水道協会雑誌 56, 36~39 (1987)
- 11) 山本親男ら: 第24回全国衛生化学技術協議会講演集 120~121 (1987)
- 12) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解1990版, 957~965 金原出版 (1990)
- 13) 藤森利美: “分析技術者のための統計的方法” 189~201 社団法人日本環境測定分析協会 (1986)
- 14) 環境庁自然保護局: 鉱泉分析法指針 (改定), 1978年5月
- 15) 厚生省生活衛生局水道環境部: 上水試験方法255~260, 342~344 日本水道協会 (1985)
- 16) 昭和32年6月15日 法律第177号: 水道法
- 17) 日本規格協会: 159~160 JIS K0102-1971工場排水試験方法解説 (1974)