

イオンクロマトグラフィーシステム (ICS-90) による 水溶性イオンの定量分析

飯塚 康子*・蓼原 晶子**・飯塚 芳徳***

Quantitative analysis using an ion chromatography System, ICS-90

Yasuko Iizuka*, Akiko Tadehara** and Yoshinori Iizuka***

Abstract

An ion chromatography system was installed at chemistry laboratory of Yuge maritime college in August 2004. Using the system, we established the measuring methods and verified their performances. Measured ion species were anion (F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) and cation (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), which are the major elements contained in the natural precipitation of the world. The minimum volume was 1.5ml each sample. As a result, we established the measuring methods of concentrations from several 100 $\mu g/l$ to mg/l in each ions, and the concentrations correspond with the ice in inland Antarctica to rain throughout Japan, respectively.

要 旨

弓削商船高等専門学校の化学室に新しく設置されたイオンクロマトグラフィーシステム (ICS-90) を用いて、自然界降水のイオン成分を測定するための測定方法の確立と性能評価を行った。測定を行ったイオン種は自然の降水に代表的な陰イオン (F^- , $CH_3SO_3^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) と陽イオン (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) であり、測定に必要な試料の最低量は1.5mlである。

この結果、含有量が数百 $\mu g/l$ と低濃度な極域雪氷試料から含有量数 mg/l を超える日本の雨水までさまざまな降水に含まれるイオン濃度分析を可能にした。

1. はじめに

複雑に絡み合った自然の循環を読み解く環境化学において、自然界の混合物を分離分析することは有力な手法である。特に人間活動と関わりの深い水環境において、その溶存イオン濃度を調べることはその水の受けてきた汚染や、その水が流れ込む河川や海への影響を予想することにつながる。このため環境省では日本環境研究所などが中心となって全国の降水中のイオン成分について調査し、十数年に渡るデータを公開している¹⁾。また、数千年分の降水が氷として保存されている南極や北極では、過去数百年から数千年の気候環境を復元するためにイオン成分が調べられている²⁾。

こうした溶存イオン成分に対する環境化学的関心に基づき、2004年8月、弓削商船高等専門学校の化学室にイオンクロマトグラフィーシステム (ICS-90) を新しく導入した。

2. 装置概要

本研究で用いたイオンクロマトグラフィーシステム (ICS-90) はイオンを液相-固相間の保持時間の違いによってイオン種別に分離し、電気伝導度によってそれぞれの含有量を定量するものである。システムの構成概略を図1に示す。また、アニオン、カチオンそれぞれの測定に用いたカラムの名称、溶離液、再生液の種類などを表1に示す。

測定時にはオートサンプラーから取り込まれた試料がサンプルループによって定量され、インジェクションバルブを通して導入される。インジェクションバルブより導入されたサンプルはまずガードカラムによって固形不純物を濾し取り、分離カラムでイオン種ごとに分離され、サプレッサーに送られる。この溶液の電気伝導度を一定時間検出し、検出した電気伝導度をパソコンに送って記録、処理されて濃度が求められる。サンプル測定時以外は常に溶離液が循環し、クロマト内の配管に汚れが付着

* (元) 総合研究大学院大学数物科学研究科極域科学専攻

** 弓削商船高等専門学校 教務係

*** 弓削商船高等専門学校 総合教育科

しないようになっている。

1) サンプルの下準備

測定試料は固形不純物が多い場合にはペーパーフィルターによって濾過処理を行い水溶液としてから導入するが、固形不純物が少ない場合にはそのまま導入することができる。測定試料のサンプリングから分析を行うまでに日数がある場合には密封、冷凍して保存し、測定前に室温で完全に解凍してから測定を行う。この間大気からの汚染や、逆に大気への揮発が起らないように注意してよく洗浄された密閉容器に保存し、密封容器から試料を出してサンプルバイアルに詰める作業はクリーンブース内で行う。

2) サンプル注入量

測定に必要な試料の最低量はカラムへの注入量、オートサンプラーからクロマト本体までの配管容積、それに配管の洗浄のために少量が必要であり、それらを総合すると注入量0.5mlの測定では最低で1.5mlの試料が必要である。イオンクロマトグラフィーでは注入量が多いほど感度を上げることができるが、その分カラムの劣化を早めてしまうので不要に感度を上げることは避けるべきである。当システムでは注入量0.05mlから0.1ml, 0.3ml, 0.5mlと注入量を増やしてテスト測定を行い、数ppbの濃度を検出するためには0.5ml, 数10ppbの濃度を検出するためには0.1mlの注入量で十分な感度が得られることが確認された。

3) 溶離液

溶離液にはアニオンでは $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液を用い、カチオンでは $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 溶液を用いる。 $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液はWako社の試薬特級を用い、10ppm溶液に希釈して常温で保存した後、測定直前に表1の濃度に再度希釈して使用する。 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 溶液はALDRICH社のものを用い、測定の直前に原液から表1の濃度に希釈して使用する。希釈にはいずれの場合も超純水を用いる。また、溶離液中に気泡が入っているとクロマト内の溶液圧が不安定になるので、溶離液中の気泡を取り除くために、測定直前に吸引ポンプによって15分間脱気を行う。

4) カラムとサブレッサー

カチオン測定時には電圧装置 (Dionex RFC-10) を用いることによってサブレッサー内で電気分解を行い、リサイクルモードで電気信号の増幅が行われる。アニオン測定時には硫酸10mmol/l溶液を再生液としてイオン交換モードで電気信号の増幅が行われる。

5) 検出

検出器には電気伝導度計を用いており $0.001 \mu\text{S}/\text{cm}$ の分解能を持つ。電気伝導度検出装置によって得られたクロマトグラムはピーク検出、面積計算機能を持ったDionex社のデータ処理ソフト (Chromleon Ver.6.02) によって濃度に換算される。

6) データ処理

データ処理ソフトでは電気伝導度として得られたクロ

マトグラムにおいてピークの谷と谷を結んでベースラインが引かれ、そのベースラインとピークによって囲まれるピーク面積が濃度に比例するものとして計算される。毎回測定の前後で濃度が既知である標準溶液を測定し、そのピーク面積との比から目的とする試料の濃度が求められる。故に、標準溶液の測定値のばらつきによって試料測定の精度が決まる。

3. 測定方法

本研究では、自然界の降水や雪氷試料中のイオン成分測定を可能にするためにこのシステムの試験測定を行い、その性能の評価を行った。今回測定対象としたイオン種は自然界の水に含まれる代表的な陰イオン成分 (F^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-}) と陽イオン成分 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) である。

3. 1 超純水の汚染度評価

まずシステムの性能を評価するにあたって、測定環境におけるサンプルの汚染を調べなくてはならない。用いる器具の洗浄、実験室大気中からの汚染、測定システム内での汚染量を確認するため、イオン成分含有量がシステムの測定精度内において0ppbである超純水を用いて、検証を行った。超純水には、水道水を蒸留水装置 (SHIMAZU SWAC-210E) による蒸留と1次イオン除去、超純水装置 (YAMATO MILLPORE WT100) によるフィルター濾過によって純度を高めた水を用いた。この超純水は標準試料の作成、溶離液の作成、濃度の高いサンプルの希釈、器具の洗浄などイオン測定の過程で多用され、その汚染は測定の精度に大きな影響を与えるものである。

3. 2 低濃度イオンの測定評価

次に極域雪氷試料などの数ppb程度のイオン成分含有量を測定するために、低濃度イオンの測定評価を行った。五十嵐ら³⁾によれば、南極内陸と北極グリーンランドの内陸氷床で採取した表面から深さ2mまでの雪氷試料では、主成分イオン CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の含有量が $10 \mu\text{g}/\text{l}$ から $200 \mu\text{g}/\text{l}$ の標準試料、その他のイオン、 F^- , NO_2^- , PO_4^{2-} が $5 \mu\text{g}/\text{l}$ から $50 \mu\text{g}/\text{l}$ の標準試料によって有効に測定できることが示されている⁴⁾。そこで、このような極域試料の測定を想定して表2のS-1からS-4に示す標準試料を用意し、このような濃度範囲の水溶液における当システムの精度と安定性を確認するための測定を行った。2.(2)で説明したように、イオンクロマトグラフィーの感度はサンプル注入量を増やすことによって高めることができるが、事前のテストによりこの測定には0.5mlの注入量で測定することとした。

3. 3 高濃度イオンの測定評価

また、含有量数十 $\mu\text{g/l}$ から数百 $\mu\text{g/l}$ までの比較的高濃度のイオン濃度の測定について、精度と安定性をテストするために、数回に渡って標準溶液の測定を行った。このような高濃度イオン水は日本の降水や積雪、河川、井戸水、水道水等の身近な水を想定しており、測定に用いた標準溶液の濃度は表2のL-1からL-4である。また、事前のテストによりこの濃度範囲での測定には0.1mlの注入量で十分な感度が得られることがわかっており、0.1mlの注入量で測定することとした。

4. 結果と考察

4. 1 超純水の汚染度評価

測定はビニールシートによって通常の室内から隔離されたクリーンブース内で行われ、作業中はフィルター付きのファンを回してブース内の空気を清浄に保っている。

まず、ガラス器具の洗浄を確認するため超純水を10サンプル測定したところ、いずれも対象としているイオンは検出されなかった。次に、前のサンプルによる配管の汚染を調べるために、濃度の高い標準サンプルと超純水を交互に測定したが、いずれも対象としているイオンは検出されず、前のサンプルの影響がないことを確認した。

当システムのオートサンプラーでは一度に60サンプルのオート測定が可能であり、時間にして約16時間になる。このため最大60サンプルを一度に測定する場合には、最後に測定するサンプルは約16時間密閉されないサンプルバイアルに入った状態で、オートサンプラー装置の中に置かれる。この間に測定結果に影響を与えるようなサンプルの汚染がないことを確認するため、測定開始からの時間経過と超純水汚染の関係について調べた。結果、測定開始から16時間後の測定まで一定して対象としているイオンは検出されず、オートサンプラー内で16時間置いておくことによって測定結果に影響が出ないことが確認された。

4. 2 低濃度イオンの測定評価

表2のS-1からS-4の標準溶液についてそれぞれ30回の測定を10日に分けて行い、その結果を縦軸に既知の含有量、横軸に測定された含有量をイオン成分ごとに示したのが図3である。全てのイオン成分について相関係数0.99以上の検量線を引くことができた。

また、この検量線を用いて計算された標準溶液の含有量の分散は表3の上のようになった。全体的にアニオンの方がカチオンより分散が小さく良い精度で測れることが見て取れる。アニオンにおいてもっとも分散が大きいのがS-1の硫酸イオン($10\mu\text{g/l}$)であり、 $\pm 2.2\mu\text{g/l}$ である。よってアニオンは全て $\pm 2\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定できることがわかった。また、カチオンでは濃度が高くなるにつれて分散が大きくなる傾向があり、もっとも

分散が大きいのがS-4のアンモニウムイオン($200\mu\text{g/l}$)で $\pm 4.7\mu\text{g/l}$ である。よってカチオンは最大 $\pm 5\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定ができることがわかった。

即ち、この低濃度イオンの測定では1.5mlのサンプルについて0.5mlの注入量に設定し、アニオン $\pm 2\mu\text{g/l}$ 以下、カチオン $\pm 5\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定可能であることが確認された。

4. 3 高濃度イオンの測定評価

表2のL-1からL-4の標準試料について、それぞれ20回程度の測定を10日に分けて行った。この結果を、縦軸に既知の含有量、横軸に測定された含有量をイオン成分ごとに示したのが図4である。いずれも相関係数0.99以上の高い相関によって検量線を引くことができた。

また、この検量線を用いて計算された標準溶液の含有量の分散は表3の下のようなになった。アニオン、カチオン両方のイオンにおいて濃度が高くなるほど分散が大きくなる傾向が見て取れる。アニオンでもっとも分散が大きいのがL-4のメタンスルホン酸イオン($1000\mu\text{g/l}$)であり、 $\pm 17.1\mu\text{g/l}$ である。よってアニオンは全て $\pm 17\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定できることがわかった。また、カチオンではもっとも分散が大きいのがL-4のマグネシウムイオン($1000\mu\text{g/l}$)で $\pm 25.3\mu\text{g/l}$ である。よってカチオンは最大 $\pm 25\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定ができることがわかった。

即ち、この高濃度イオンの測定では1.5mlのサンプルについて0.1mlの注入量に設定し、アニオン $\pm 17\mu\text{g/l}$ 以下、カチオン $\pm 25\mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定可能であることが確認された。特にこの濃度範囲では濃度が高くなるほど分散が大きくなる傾向がアニオン、カチオン共に顕著であるから、測定対象とするサンプルが $1000\mu\text{g/l}$ より小さいことがわかれば、標準溶液の濃度をL-1からL-4よりも低く設定することによりさらに精度の高い測定ができる。

5. 応用例

以上により、低濃度イオン水と高濃度イオン水について測定が可能であることが確認されたので、実際に自然界のいくつかの水についてイオン濃度を測定した。まず、南極で掘られたコアのクロマトグラム例が図5の(a)である。アニオン、カチオン共に数十ppbオーダーのイオンピークがクロマトグラムに明瞭に現れている。また、図5の(b)は弓削商船高等専門学校化学室の水道水を10倍に希釈したもののクロマトグラム例を示しており、アニオン、カチオン共に数百ppbオーダーのイオンピークが明瞭に検出されている。測定は高濃度イオンの測定方法に準じて行い、誤差は希釈した水溶液の濃度の誤差を10倍したものである。同様に、弓削の井戸水についても事前の電気伝導度計による測定によって高濃度であるこ

とが予想されたので、サンプルを200倍に希釈して測定し、測定後に計算によって元の濃度を求める方法がとられた。図5(c)は計算されるまえの希釈された井戸水試料のクロマトグラム例である。雨水に関しても同様に測定前に5倍の濃度に希釈し、測定後計算によって元の濃度を求めた。雨水試料の採取場所は弓削商船高等専門学校屋上である。図5(d)は希釈されたサンプルの測定結果である。

最終的に求められた各サンプルの各イオン成分含有量を表4に示す。南極の水は Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ を主成分としており、特に NH_4^+ の成分が突出して多い。化学実験室の水道水は塩素消毒による Cl^- と、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} が多いことが見て取れる。弓削の井戸水は全体的に水道水の10倍程度の高いイオン含有量を示すが、 NO_3^- 成分が検出限界以下であることが特徴である。雨水では、逆に各成分が水道水の概ね10分の1程度になっているが、 NO_3^- 成分が水道水と同程度あることと水道水には見られない NH_4^+ や K^+ が若干見られる。

6. 結論

当システムにおいて測定方法を確立し、試料1.5ml中の溶存イオン (F^- 、 CH_3SO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 測定に関して以下のことが確認された。

- 1) 測定中の汚染及び溶液やサンプルの希釈に使われる超純水の汚染は測定限界以下であり、サンプルの測定結果に影響を与えないことが確認された。

- 2) 極域雪氷試料などを想定した低濃度イオンの測定 (10ppb~200ppb) においてアニオン $\pm 2 \mu\text{g/l}$ 以下、カチオン $\pm 5 \mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定可能であることが確認された。
- 3) 日本の降雨、積雪などを想定した高濃度イオンの測定 (50ppb~1000ppb) においてアニオン $\pm 17 \mu\text{g/l}$ 以下、カチオン $\pm 25 \mu\text{g/l}$ 以下の精度で測定できることが確認された。

また、実際に極域の雪氷試料や日本の降雨などを測定したところ、クロマトグラムに明瞭なピークが検出され十分に測定可能であることが確認された。

謝 辞

本システム導入に当たって、科学研究費 (学術創成: 14GS0202)、(若手B: 16720012) の援助を受けた。

参考文献

- 1) 第3次酸性雨全国調査報告書 (平成11~13年度まとめ) 全国環境研会誌 Vol.28 (3) 2003,126-185.
- 2) Watanabe, O. et al. (2003): General tendencies of stable isotopes and major chemical constituents of the Dome Fuji deep ice core. Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 57, 1-24.
- 3) 五十嵐誠, 他 (1998): 少量の極域雪氷試料のイオンクロマトグラフィーによる化学分析. 南極試料, Vol.42, No.1, 64-80.

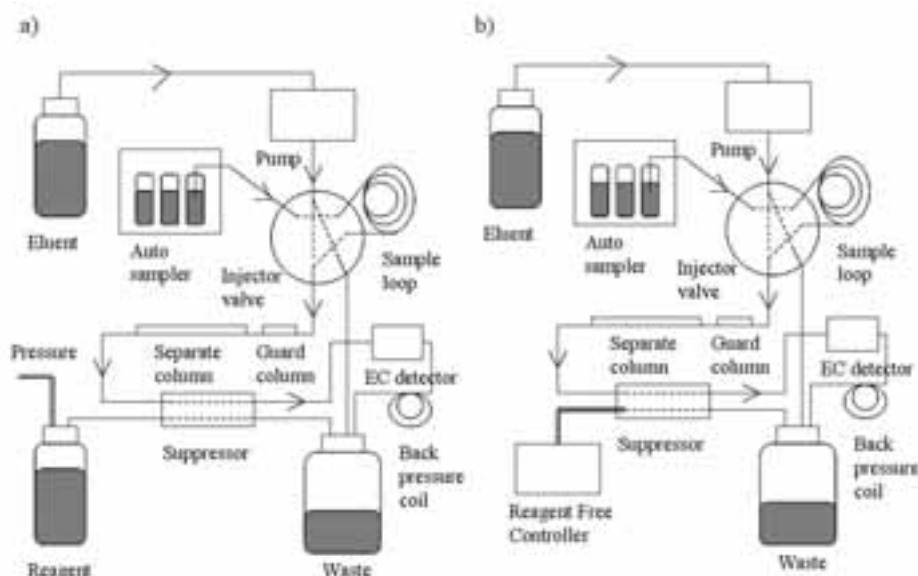


図1 システムの概略を示す。実線はサンプルおよび溶離液の流れる配管を示し、二重実線は気体窒素の配管と電流や電気信号の伝わるラインを表している。

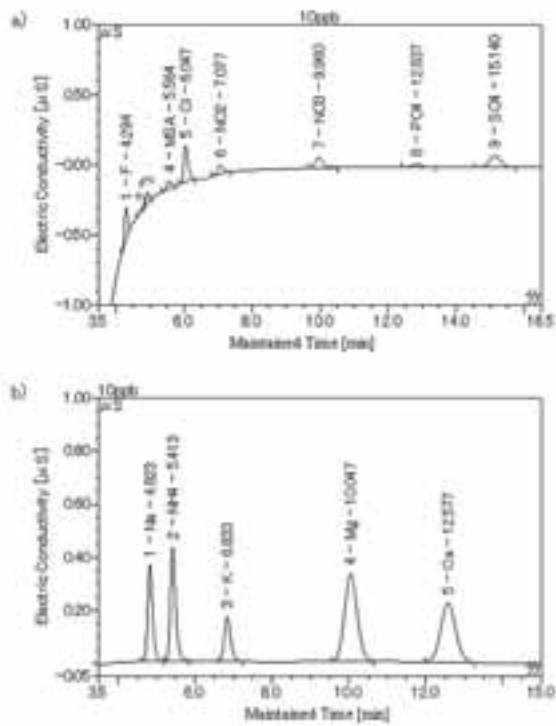


図2 S-1標準液のアニオンとカチオンのクロマトグラムを示す。縦軸は電気伝導度 [μS] で、測定の開始をゼロとしてその増減を示している。横軸は保持時間であり、イオン種ごとに異なる保持時間に検出される。

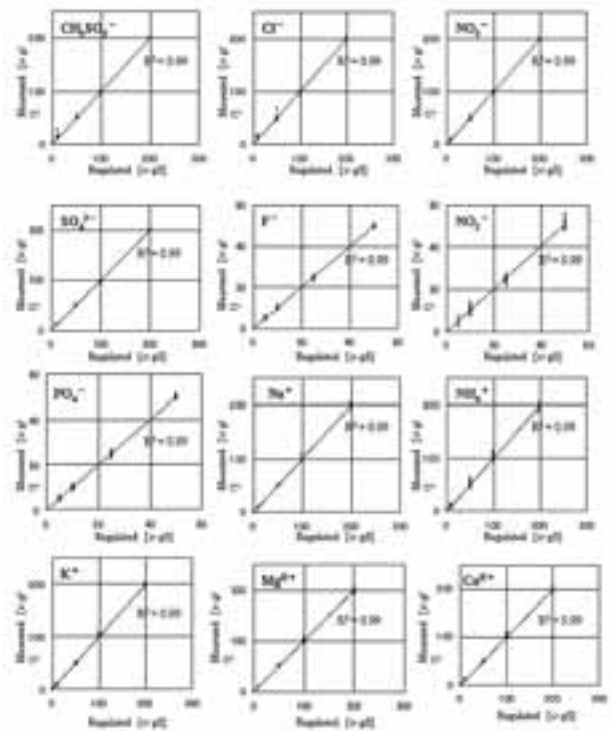


図3 標準溶液S-1からS-4を用いた各イオン種の検量線を示す。標準溶液中には表2にない蟻酸・酢酸が含まれているが、これらは揮発や大気からの溶解が著しいため今回は測定対象としていない。

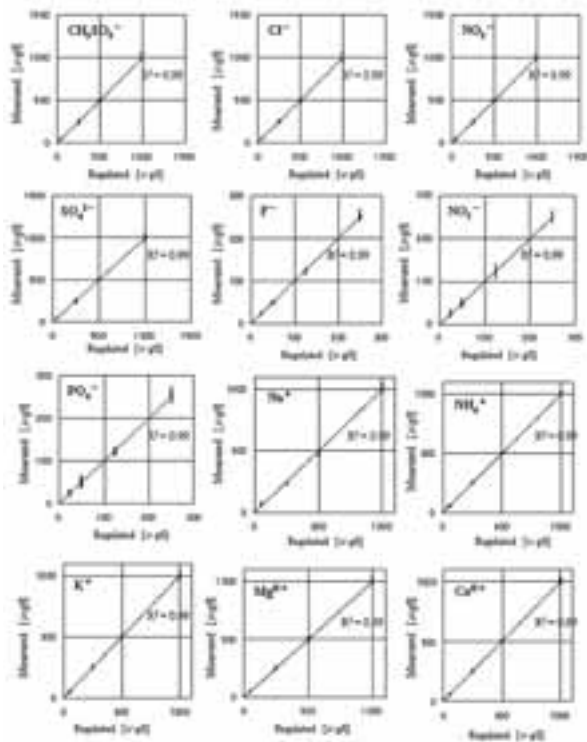


図4 標準溶液L-1からL-4を用いた各イオン種の検量線を示す。図3と同様に標準溶液中には表2にない蟻酸・酢酸が含まれているが、今回は測定対象としていない。

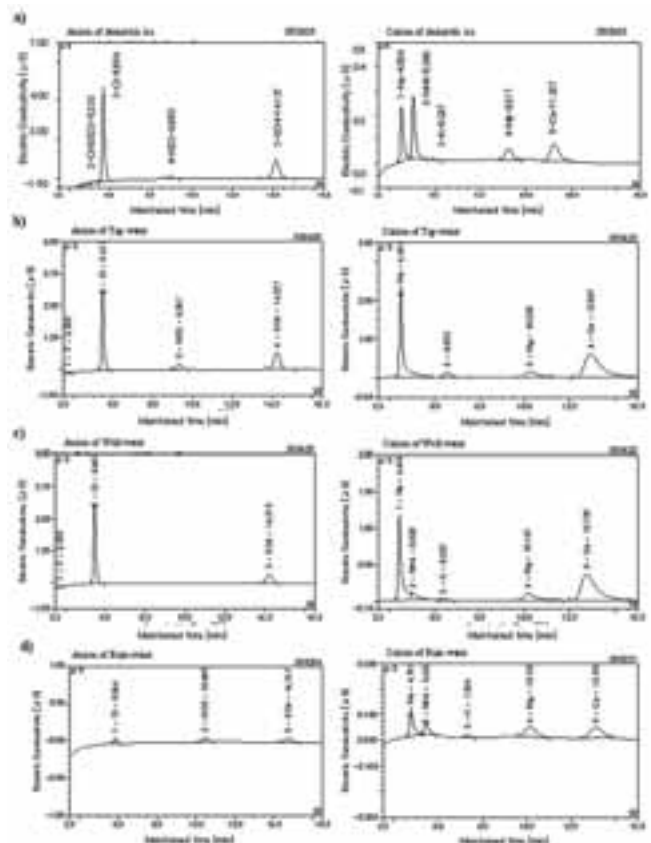


図5 いろいろな自然界の水のクロマトグラム例を示す。試料はそれぞれ (a) 南極の水, (b) 水道水, (c) 井戸水, (d) 雨水である。



写真1 クリーンブース内に設置されたイオンクロマトグラフィーシステム（右）とオートサンプラー（左）である。写真にはないが、この机の下に廃液タンクが設置されている。この他に、クリーンブース内には蒸留水装置・超純粋装置が設置されており、作業はすべてクリーンブース内で行われる。

表1 測定に用いたカラムや諸溶液の概要

	Anion	Cation
Reagent	H ₂ SO ₄ :10mmol/l	
Eluent	NaHCO ₃ :1mmol/l Na ₂ CO ₃ :8mmol/l	CH ₃ SO ₃ ⁻ :20mmol/l
Flow rate	5.0ml/min	3.7ml/min
Separator column	AS14A	CS12A
Guard column	AG14A	CG12A
Suppressor	AMMSⅢ	CSRS-ULTRA II
Sampler	AS40	AS40
Sample loop volume	500 μl, 100 μl	500 μl, 100 μl
Measuring time	16.5min	15min

表2 標準溶液における各イオン種の設定濃度

Standard		S-1	S-2	S-3	S-4	L-1	L-2	L-3	L-4
		[μg/l]							
Anion	CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	10	50	100	200	50	250	500	1000
	F ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	5	10	25	50	25	50	125	250
Cation	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	10	50	100	200	50	250	500	1000

表3 標準溶液S-1~S-4, L-1~L4の分散

	Dilution of sample	CH ₃ SO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
		[μg/l]								
Ice of Antarctica	×1, (±2)	12	346	24	114	240	59	15	623	30
Tap water	×10, (±20)	0	11010	2640	8620	10900	0	0	1280	9810
Well water	×200, (±400)	0	165600	0	63800	82400	11800	8000	10500	83400
Rain water	×5, (±10)	0	800	2380	2050	910	230	310	160	480

表4 当システムを用いたいろいろな水の測定例

	Dilution of sample (Error of anion, cation)	CH ₃ SO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
		[μg/l]								
Ice of Antarctica	×1, (±2, ±5)	9	172	15	115	9	1295	0	2	2
Tap water	×10, (±170, ±250)	0	11000	2600	8600	10900	0	0	1300	9800
Well water	×200, (±4300, ±5000)	0	166000	0	64000	83000	12000	8000	11000	83000
Rain water	×5, (±10, ±25)	0	800	2380	2050	910	230	310	160	480