

環境水中に溶存する陰イオンのクロマトグラフ分析

大下 浩司^{1, 2, 3}・金 ハニ¹

高梁地域の環境水中に溶存する Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- の 5 種陰イオンをクロマトグラフィーにより分析した。分析試料として本学周辺に流れる高梁川および紺屋川(上流と下流)の河川水、そして雨水を採取し、5 種類の陰イオンを定量した。その結果、分析した高梁川ならびに紺屋川の河川水、雨水ともにそれらの濃度は $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の順で、 NO_2^- と H_2PO_4^- は検出されなかった。また、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の陰イオンの濃度を試料間で比較すると、高梁川 > 紺屋川下流 > 紺屋川上流 > 雨水の順であった。その結果について、雨水が地表に降り注ぎ、紺屋川の上流から下流に流れる間にそれらの成分が土壌から溶出し、あるいは生活排水としてそれらの成分が紺屋川に流れ込んだためと推察される。また、県北から流れる高梁川は、雨水や紺屋川よりもそれらの影響を受け、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の陰イオンの濃度は大きかったと考えられる。以上のように、陰イオン種間の分析値および試料の採取場所には相関が認められた。

1 はじめに

環境汚染が深刻化するにつれて屋外文化財の腐食・溶出・変退色が進んでいる。環境水に溶存する硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)、塩化物イオン(Cl^-)等の酸性成分は、そのような文化財の劣化や溶出の原因の一つとなっている。そのため、それら酸性成分を定性・定量することによって、文化財環境を適切にモニタリングすることが重要である。硫黄酸化物や窒素酸化物が水に溶解して生じる SO_4^{2-} (硫酸イオン)、 NO_3^- (硝酸イオン)、 NO_2^- (亜硝酸イオン)、塩化物が水に溶解して生じる Cl^- (塩化物イオン) の測定にはイオンクロマトグラフィー(IC)が便利である。

イオンクロマトグラフィー¹⁾は、固定相のカラム(イオン交換樹脂を充填したカラム)と移動相の溶離液の間における試料成分の平衡反応、試料に含まれるイオンのカラムに対する親和力、水和イオン半径の大小およびファンデルワールス力などの相互作用により分離される。そのようなイオンクロマトグラフィーは数 μL (マイクロリットル) 程度の試料液に含まれる 10^{-5} M (mol/L) 程度の微量なイオンを同時分析ができる。

本研究では、そのイオンクロマトグラフィーの特徴に着目して、環境水に溶存する Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- (リン酸二水素イオン) の陰イオン分析を試みた。具体的には、高梁地域の環境水、特に吉備国際大学周辺にて採取した雨水および高梁川や紺屋川などの河川水に溶存するそれらの陰イオンを分離・定量した。

2 実験

2.1 装置

本研究で用いたイオンクロマトグラフ装置は送液ポンプ、デガッサー、試料注入器、カラム、検出器、コンピュータから構成される。送液ポンプは島津製作所製 LC-20AD 2

台を用い、それぞれ流量を 0.5 mL/min として総流量を 1.0 mL/min とした。溶離液の脱気のためにデガッサー(島津製作所製 DGU-20A3)を用いた。試料の注入にはサンプルループ(島津製作所製、5 μ L)を取り付けたインジェクター(島津製作所製 7725i)を用いた。陰イオンの検出には島津製作所製セミマイクロフローセルを取り付けた検出器(島津製作所製 SPD-20A)を用い、300 nm における吸光度を測定した。分析対象の Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- の分離は、東ソー製の TSK gel IC-Anion PW (4.6 mm \times 50 mm) のカラムを用いた。クロマトデータの記録は検出器とコンピュータ(デル製 Vostro1520)を接続し、CDS Lite ver5.0(エル・エイソフト製)を使用した。

2.2 試薬

溶離液として 10^{-2} M 1,5-NDS(和光純薬工業製、1,5-ナフタレンジスルホン酸ニナトリウム)を調製し、測定に際して 10^{-4} M に希釈して用いた。陰イオン標準液の調製には NaCl(和光純薬工業製)、 NaNO_3 (和光純薬工業製)、 NaNO_2 (和光純薬工業製)、 Na_2SO_4 (和光純薬工業製)、 KH_2PO_4 (関東化学製)を用い、それぞれ 10^{-1} M に調製した。これらの溶液を適宜希釈、混合して標準試料溶液とした。検量線等の検討に供した。試薬はすべて特級品を用いた。

2.3 実試料

雨水および河川水(高梁川、紺屋川)は栓付ガラス瓶に採取し、分析前にろ過して用いた。

2.4 分析操作

イオンクロマトグラフィーは既報にそって行なった²⁾。測定前に溶離液を 30 分程度 1 mL/min の流量で送液し、固定相と移動相を平衡状態にした。その平衡状態への到達は、溶離液の吸光度をモニターしてベースラインが安定したことにより確認し、その後、試料を測定した。まず単独イオン標準試料溶液を、シリンジを用いてインジェクターに注入し、インジェクターのバルブを切り替えて試料を溶離液の流れに導入した。それぞれのクロマトグラムから各種陰イオンの保持時間を確認した。次に、混合イオン標準試料溶液を濃度の低いものから順次測定した後、実試料を測定した。混合イオン標準試料溶液のクロマトデータをもとにその保持時間とピーク高から各種陰イオンの検量線を作成した。実試料の測定の際には、実試料に浮遊する微小な固形物が分析カラムに付着してカラムの機能が低下することがある。それを予防するためディスクフィルターを通して実試料をろ過した後分析に供した。クロマトグラムは、検出器からのデータをコンピュータに取り込み記録した。

3 結果と考察

3.1 保持時間

分析対象の 5 種陰イオン(Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)の保持時間を検討した。 10×10^{-5} M の 5 種陰イオンを混合した標準試料(混合標準試料)を測定した。そのクロマトグラムを図 1(c)に示す。検出波長の 300nm に溶離液は光吸収があり 5 種陰イオンは光吸収

がないため、それら 5 種陰イオンは負のピークとして検出された。検出された 5 つのピークがどの陰イオンに相当するかを確認するために、混合標準試料と同じ濃度の各陰イオン単独の試料（単独標準試料）を調製し測定した。その結果、各陰イオンの保持時間は、 H_2PO_4^- ：約 2 分、 Cl^- ：約 3 分、 NO_2^- ：約 4 分、 NO_3^- ：約 7 分、 SO_4^{2-} ：約 16～18 分であった。そのため、図 1(c)で検出された 5 つの負のピークはそれぞれ H_2PO_4^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} であり、それらの陰イオンは 20 分以内に溶出された。

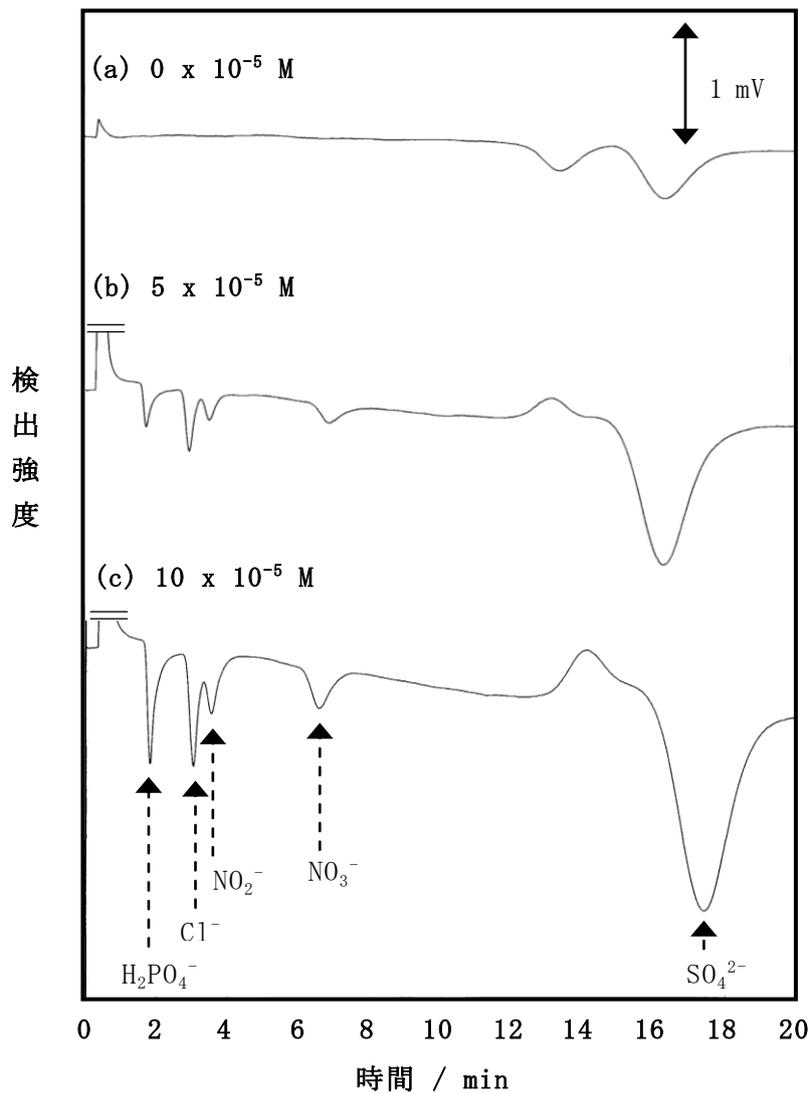


図 1 5種陰イオンのクロマトグラム

3.2 検量線

本法を実試料に適用し5種陰イオンを分析するために、混合標準試料に含まれる5種陰イオンの濃度を 0×10^{-5} M、 5×10^{-5} M、 10×10^{-5} M に変え3回測定し、得られたクロマトグラムの各陰イオンのピーク高を計り検量線を作成した。それらの結果を図 1(a)～(c)に示す。それぞれの濃度の各陰イオンのピーク高を定規で計った。その結果を表 1 に示す。その結果を基に濃度に対するピーク高から検量線を求めたところ、 H_2PO_4^- : $y = 2.71x - 1.42 \times 10^{-5}$ ($r = 0.984$)、 Cl^- : $y = 2.21x + 0.48 \times 10^{-5}$ ($r = 0.997$)、 NO_2^- : $y = 0.85x + 0.22 \times 10^{-5}$ ($r = 0.996$)、 NO_3^- : $y = 0.88x - 0.10 \times 10^{-5}$ ($r = 0.999$)、 SO_4^{2-} : $y = 3.57x + 12.5 \times 10^{-5}$ ($r = 0.996$)であった。

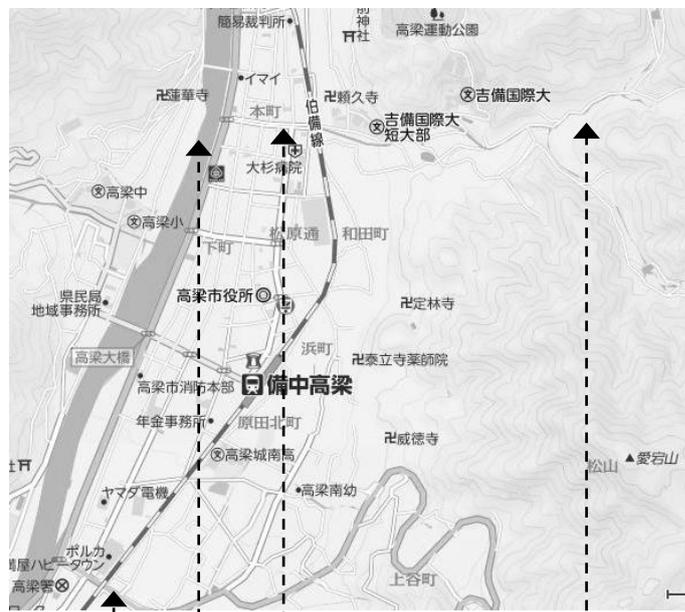
表 1 クロマトグラムから得られた5種陰イオンのピーク高

陰イオン	ピーク高 / mm		
	0×10^{-5} M	5×10^{-5} M	10×10^{-5} M
H_2PO_4^-	0	9.3	27.1
Cl^-	0	12.5	22.1
NO_2^-	0	4.9	8.5
NO_3^-	0	4.1	8.8
SO_4^{2-}	11.6	32.1	47.3

3.3 実試料の分析

実試料は雨水と河川水(高梁川、紺屋川)を採取し分析した。それらの採水場所と採水日を図 2 に示す。雨水は高梁市原田南町にて 11 月 25 日(降雨時)に、高梁川は 11 月 25 日(降雨後)と 11 月 26 日(晴れ)に、紺屋川の下流は 11 月 25 日(降雨後)と 11 月 26 日(晴れ)に、紺屋川上流は 11 月 26 日(晴れ)に採水した。11 月 25 日(降雨後)の高梁川と紺屋川の採水は降雨後 2～3 時間のうちに採水した。それらの試料を分析し各ピークに相当する陰イオンを同定したのち検量線から求めた各陰イオン濃度を表 2 に示す。高梁川と紺屋川の河川水では Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が検出されたものの、雨水では NO_3^- は認められなかった。高梁川と紺屋川では、採水時の天候によらず陰イオンの濃度は $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の順であった。そして紺屋川 (Cl^- : 12.0×10^{-5} M ~ 15.1×10^{-5} M、 NO_3^- : 2.2×10^{-5} M ~ 3.6×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 9.1×10^{-5} M ~ 12.6×10^{-5} M) よりも高梁川 (Cl^- : 19.1×10^{-5} M ~ 19.6×10^{-5} M、 NO_3^- : 3.0×10^{-5} M ~ 4.2×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 17.6×10^{-5} M ~ 19.1×10^{-5} M) に溶存するそれら陰イオンの濃度は高かった。また、紺屋川については上流 (Cl^- : 12.0×10^{-5} M、 NO_3^- : 2.2×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 9.1×10^{-5} M) よりも下流 (Cl^- : 14.4×10^{-5} M ~ 15.1×10^{-5} M、 NO_3^- : 3.4×10^{-5} M ~ 3.6×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 11.5×10^{-5} M ~ 12.6×10^{-5} M) の

それら陰イオン濃度は高かった。雨水と河川水(高梁川、紺屋川)に溶存する陰イオンの濃度を相互に比較すると、雨水(Cl^- : 1.2×10^{-5} M、 NO_3^- : N.D.、 SO_4^{2-} : 1.0×10^{-5} M) < 紺屋川上流(Cl^- : 12.0×10^{-5} M、 NO_3^- : 2.2×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 9.1×10^{-5} M) < 紺屋川下流(Cl^- : 14.4×10^{-5} M ~ 15.1×10^{-5} M、 NO_3^- : 3.4×10^{-5} M ~ 3.6×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 11.5×10^{-5} M ~ 12.6×10^{-5} M) < 高梁川(Cl^- : 19.1×10^{-5} M ~ 19.6×10^{-5} M、 NO_3^- : 3.0×10^{-5} M ~ 4.2×10^{-5} M、 SO_4^{2-} : 17.6×10^{-5} M ~ 19.1×10^{-5} M)の順になった。これは、雨水が地表に降り注ぎ、土壌成分あるいは生活排水が河川水に溶け込み、紺屋川から高梁川に流れ込んだためと推察される。



紺屋川 上流 (2013年11月26日)

紺屋川 下流 (2013年11月25日)

紺屋川 下流 (2013年11月26日)

高梁川 (2013年11月25日)

高梁川 (2013年11月26日)

雨水 (2013年11月25日)

図2 実試料の採水場所と採水日³⁾

表2 実試料に溶存する5種陰イオンの濃度

サンプル	天候	濃度 / M ¹				
		H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
雨水 (2013. 11. 25)	雨	N. D.	1. 2×10 ⁻⁵	N. D.	N. D.	1. 0×10 ⁻⁵
高梁川 (2013. 11. 25)	曇り (降雨後)	N. D.	19. 6×10 ⁻⁵	N. D.	4. 2×10 ⁻⁵	19. 1×10 ⁻⁵
高梁川 (2013. 11. 26)	晴れ	N. D.	19. 1×10 ⁻⁵	N. D.	3. 0×10 ⁻⁵	17. 6×10 ⁻⁵
紺屋川 上流 (2013. 11. 26)	晴れ	N. D.	12. 0×10 ⁻⁵	N. D.	2. 2×10 ⁻⁵	9. 1×10 ⁻⁵
紺屋川 下流 (2013. 11. 25)	曇り (降雨後)	N. D.	14. 4×10 ⁻⁵	N. D.	3. 4×10 ⁻⁵	11. 5×10 ⁻⁵
紺屋川 下流 (2013. 11. 26)	晴れ	N. D.	15. 1×10 ⁻⁵	N. D.	3. 6×10 ⁻⁵	12. 6×10 ⁻⁵

¹ N. D. = Not Detected

4 おわりに

本研究は、既存のイオンクロマトグラフ法により高梁地域の環境水として本学周辺の雨水、高梁川および紺屋川(上流と下流)の河川水に溶存するCl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、H₂PO₄⁻の5種陰イオンを分析した。その結果、分析試料と分析結果に一定の相関がみられた。特に、雨水、本流の高梁川、支流の紺屋川に溶存する陰イオンの濃度を相互に比較すると、雨水 < 紺屋川上流(支流の上流) < 紺屋川下流(支流の下流) < 高梁川(本流)の順であることがわかった。すなわち、雨水と河川水、そして河川の上流と下流、更には支流と本流に溶存する陰イオン種の濃度相関を確認することができた。本結果は環境水の分析やモニタリングに有益な結果と言える。

文献

- 1) 及川紀久雄, 川田邦明, 鈴木和将 著: 分析化学実技シリーズ 機器分析編 9 イオンクロマトグラフィー, 初版 1刷, (2010), (共立出版).
- 2) 梅澤喜夫, 本水昌二, 渡会仁, 寺前紀夫 編集: 分析化学実験, 第1版 第1刷, (1999), (東京化学同人).
- 3) Yahoo Japan, ZENRIN.

所属:

¹ 吉備国際大学文化財学部文化財修復国際協力学科(〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8)

² 吉備国際大学文化財総合研究センター(同上)

³ 吉備国際大学大学院文化財保存修復学研究科(同上)