

イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の臭素イオン、ヨウ素イオンの定量 (II)

中山 和好, 小室 芳洵

Determination of Bromide Ion and Iodide Ion in Mineral Spring Water by Ion Chromatography (II)

Kazuyoshi NAKAYAMA and Yoshinobu KOMURO

I はじめに

前報¹⁾に引き続き、鉱泉水中の臭素イオン、ヨウ素イオンの測定に、操作性、時間の面で非常に有効なイオンクロマトグラフィーの応用を検討した。本報では、前回に使用した分離カラムではなく、改良されたカラムを用い検討を行なった。

II 実験

1. 装置および試薬

イオンクロマトグラフ：横河電気 モデルIC100
オートサンプラー：協和精密 KMT型
紫外分光検出器：日本分光 875-UV
電気化学検出器：横河電気 モデルED11
分光光度計：日立 ダブルビーム分光光度計200-20

表-1 測定条件

溶離液：3.5mM-炭酸ナトリウム	2ml/min
除去液：15mM-硫酸	2ml/min
注入量：100 μ l	
陰イオンプレカラム：PAM 3-035 (4.6 ϕ × 30mm)	
陰イオンカラム：SAM 3-125 (4.9 ϕ × 125mm)	

測定条件は、表-1に示すごとくで、使用試薬はすべて特級を用いた。なお、用いたSAM 3型カラムは、前報で用いたSAX 1型カラムと比べ、比較的保持時間の長い疎水性イオンを早く溶出させ、ウォーターディップの影響を少なくしたカラムである (SAM 3-125の場合限界試料負荷量は、50 μ l 注入時総陰イオン濃度1500~2000ppm)。ヨウ素イオンの保持時間をSAX 1-125と比較すると、標準的な溶離液使用の場合22分から16.2分

に短縮され、また幾分ピークがシャープな形となっている。

2. 実験方法

前報と同様、まず最初に溶離液について検討し、次に検出器として電気伝導度検出器 (本体に内蔵)、紫外分光検出器、電気化学検出器の比較を行なった。更に、鉱泉を用い添加回収試験を実施した。

III 結果と考察

1. 溶離液の選択

カラムSAM 3型の場合、標準的には4mM炭酸ナトリウム-1.2mM炭酸水素ナトリウムが用いられ、フッ素、塩素、亜硝酸、臭素、硝酸、硫酸、リン酸、ヨウ素イオンの順にイオンが溶離し、ヨウ素イオンの保持時間は16.2分である。このヨウ素イオンの保持時間を早くする事が可能であるか、溶離液を変え検討した。

一般に、炭酸ナトリウムの濃度が高いほど、保持時間が早くなる傾向にあるので、溶離液を炭酸ナトリウムのみとし、その濃度を変え電気伝導度検出器で各イオンの保持時間と分離の状況を観察した。最初に行なった濃度5mMの結果は、全体的に各イオンの保持時間は早くなったが、ヨウ素イオンとリン酸イオンの保持時間が約11分と近接し、ピークが重なってしまった。更に4mM、3.5mMと濃度を変え保持時間と分離の状況を観察したが、4mMではまだヨウ素イオンとリン酸イオンの分離が完全でなく、3.5mMで分離した。また、濃度を下げた場合、リン酸イオン、ヨウ素イオンの溶離順序が、4mM炭酸ナトリウム-1.2mM炭酸水素ナトリウムの時と逆転した。

なお、3.5mM炭酸ナトリウムを用いた時の各イオンの保持時間は、フッ素イオン2.6、塩素イオン3.8、亜硝酸イオン4.7、臭素イオン5.6、硝酸イオン6.4、硫酸イオン11.8、ヨウ素イオン13.4、リン酸イオン15.8分であっ

た。4 mM炭酸ナトリウム-1.2 mM炭酸水素ナトリウムを用いた場合に比べ、ヨウ素イオンは16.2分から13.4分となり、またリン酸イオンまで比較すると15.8分となり、わずかに早くなった。以後、この3.5 mM炭酸ナトリウムを用い実験を行なった。

2. 検出器の比較

1) 電気伝導度検出器

臭素イオン，ヨウ素イオンの電気伝導度検出器で測定した検量線の例を図-1に示した。検量線の感度は30 μ S フルスケールであるが、紫外分光検出器，電気化学検出器に比べ感度は低かった。臭素イオン，ヨウ素イオンの濃度が高い場合には、有効であろう。

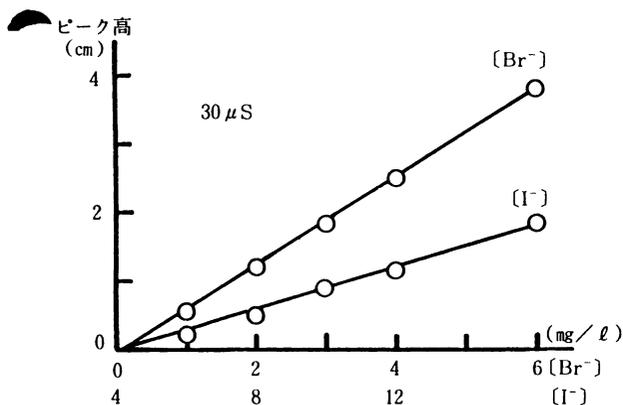


図-1 電気伝導度検出器における臭素イオン，ヨウ素イオンの検量線

2) 紫外分光検出器

分光光度計で吸収波長と吸光度の関係を調べた結果、臭素イオンは198 nmで濃度 2 mg/l の時、吸光度0.198で、ヨウ素イオンは 2 mg/l の時197 nmで0.148、225 nmで0.212であった（3.5 mM炭酸ナトリウム溶液，1 cmセル使用）。なお、検量線は図-2に示したごとくである。臭素イオンの場合、225 nmでは吸収を示さなかった。また両イオン共、200 nm付近で大きな吸収を示すが、短波長側になるに従いベースラインが安定せず、測定はできなかった。今回の検討においては波長を210 nmとし、臭素イオン，ヨウ素イオンを同時に測定した。臭素イオンのみを測定する場合には、より短波長側に、また、ヨウ素イオンのみを測定する場合には、225 nmに設定すれば感度良く測定ができる。

3) 電気化学検出器

はじめに最適印加電圧を求めたが、+0.1 Vではベースラインが安定せず、またヨウ素イオンのピークを示し

た後、元のベースラインには戻らず測定は出来なかった。なお、+0.15 V，+0.2 Vと上げた場合、ベースラインは安定し測定は可能であった。+0.15 V，+0.2 Vにおける両イオンの感度にはそれほど大きな差がなく、印加電圧は+0.15 Vとした。電気化学検出器での両イオンの検量線の例を図-3に示した。両対数グラフでヨウ素イオンの場合、0.2~3 mg/l でピーク高さ1.8~10.6 cmの直線となった。臭素イオンの場合0.4~6 mg/l で直線にはなったが、ピークの高さが0.25~1.82 cmと低い値であった。

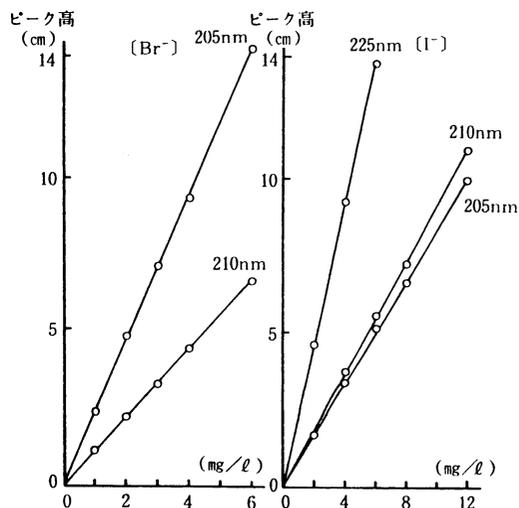


図-2 紫外分光検出器における臭素イオン，ヨウ素イオンの検量線

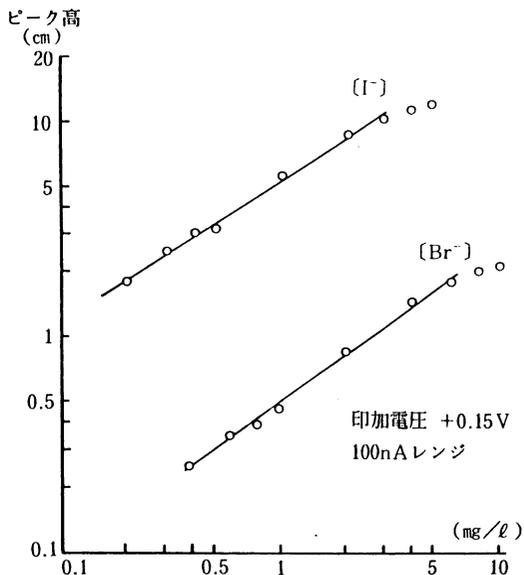


図-3 電気化学検出器における臭素イオン，ヨウ素の検量線

3. 添加回収試験

県内で採取した鉱泉水に両イオンを添加し、その回収率を求めた。用いた鉱泉水の成分は、表-2に示した。分析は「鉱泉分析指針」²⁾に準拠し、臭素イオン、ヨウ素イオンはイオンクロマトグラフィー紫外分光検出器で測定した。フミン酸類は曇り目らの方法³⁾により測定し、標準液は県内の泥炭地より採取し、調製されたものを用い

た。イオクロマトグラフにかける前に前処理として、フミン酸類を含む試料No.5~8については限界ろ過ユニット(日本ミリポアリミテッド製、モルカットL、分子量3000)でろ過し(フミン酸類除去率87~96%であった)、他の試料は0.45μmでろ過した。試料はカラムの限界試料負荷量を考慮し、適宜希釈して測定した。

表-2 鉱泉水の成分

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
色	無色澄明	淡黄色澄明	淡黄色微濁	淡黄色微濁	黒褐色	黒褐色	黒褐色	黒褐色	
pH	8.1	9.0	8.2	8.2	8.6	8.5	9.0	8.9	
蒸発残留物	mg/kg	35100	2950	3200	1830	1190	1700	1570	1840
Na ⁺	"	11600	968	1250	645	453	639	543	629
K ⁺	"	380	38.0	20.0	8.0	14.0	24.0	17.0	18.0
NH ₄ ⁺	"	17.8	23.2	3.5	<0.3	10.7	8.0	0.3	<0.3
Mg ²⁺	"	700	17.0	24.0	18.0	2.5	8.0	4.0	7.0
Ca ²⁺	"	278	21.6	46.5	37.8	4.6	5.8	3.7	5.8
Cl ⁻	"	19700	1110	1440	683	5.4	22.9	3.7	25.0
Br ⁻	"	104	9.1	5.0	2.1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
I ⁻	"	35.1	3.0	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
HCO ₃ ⁻	"	379	759	969	603	1010	1200	1010	1100
CO ₃ ²⁻	"	62.2	124	41.4	41.4	82.9	82.9	166	82.9
フミン酸類	"					193	176	520	165

紫外分光検出器、電気化学検出器で測定した回収率の結果を表-3に示した。紫外分光検出器の場合、両イオンの回収率はNo.1~4の試料では100%近い値であったが、No.5~8のフミン酸類を含んだ試料では、約80~90%であった。これらの試料では、限界ろ過ユニットでろ過する前に両イオンを添加したもの、ろ過後に添加したものについて回収率を求めたが同じ値であった。これは限界ろ過ユニットを通過した残余の物質が紫外分光検出器の測定に影響した事が考えられる。(測定時におけるフミン酸類の濃度は10mg/l前後であった。)なお、用いた限界ろ過ユニットのフッ素、亜硝酸、臭素、硝酸、

硫酸、ヨウ素、リン酸イオンの透過量は100%であった。電気化学検出器でのヨウ素イオンの回収率は、多少のバラツキはあったがNo.1~8の試料を通して、極端に低い値はなかった。なお、繰り返し精度SD%を求めた結果、電気化学検出器を用いた時、No.1の試料でヨウ素イオン1mg/l添加時3.1%(n=5)、紫外分光検出器の時、No.2の試料で臭素イオン0.5mg/l添加時0.7%、ヨウ素イオン1mg/l添加時1.8%(n=5)、No.4で臭素イオン2mg/l添加時1.3%、ヨウ素イオン4mg/l添加で3.0%(n=4)であった。

表-3 添加回収試験結果

(回収率を%で示す。)

試料No.	試料希釈倍率	紫外分光検出器				電気化学検出器	
		Br ⁻ 添加量 (mg/l)		I ⁻ 添加量 (mg/l)		試料希釈倍率	I ⁻ 添加量 (mg/l)
		0.5	2	1	4		
1	1/50	106	109	103	102	1/100	113
2	1/4	106	98	97	92	1/5	84
3	1/4	96	98	92	91	1/5	99
4	1/4	104	98	97	93	1/5	101
5	1/2	90	91	82	82	1/2	115
6	1/2	86	85	76	82	1/2	98
7	1/2	78	79	76	80	1/2	96
8	1/2	78	79	76	80	1/2	96

紫外分光検出器: 波長210nm 0.08ABU

電気化学検出器: 印加電圧+0.15V 100μA

IV まとめ

鉱泉水の成分にはフミン酸類を含むものとか，イオンの濃度が極端に違うものとか，一様でない。今回検討した臭素イオン，ヨウ素イオンの測定においては，含まれる量により，用いる検出器の選択により，ある程度イオンクロマトグラフィーの適用が可能であることがわかった。今後の課題としては，フミン酸類等を含む様な試料について，適当な前処理方法の検討が上げられる。

参考文献

- 1) 中山和好，小室芳洵：イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の臭素イオン，ヨウ素イオンの定量（Ⅰ）千葉衛研報告，第12号，50-52，1988.
- 2) 環境庁自然保護局監修：鉱泉分析法指針（改訂）1978.
- 3) 藁目清一郎編：水の分析（第3版）371-374，日本分析化学会北海道支部編，化学同人，1985.