

イオンクロマトグラフィーにおけるフミン酸類を含む鉱泉水の前処理法の検討

中山 和好, 小室 芳洵

Pretreatment of Mineral Spring Water Containing Humic Acids for Ion Chromatography

Kazuyoshi NAKAYAMA and Yoshinobu KOMURO

I はじめに

イオンクロマトグラフィーにおいて、試料中の粒子物質、有機汚染物は分離カラムに対し、イオン交換体の破損、カラム先端部の目詰まり、イオン交換体表面への付着等起こし、分離性能の低下をもたらす、測定を妨害する。¹⁾したがって、これらの試料については、前処理が必要である。

著者らは、鉱泉水の陰イオンの分析において、イオンクロマトグラフィーの活用を計ってきたが、²⁾県内鉱泉水においては、フミン酸類を含むものが多々存在する。フミン酸類は基本構造として芳香族環をもっている高分子有機酸であり、 $\text{pH} < 1$ において沈澱するものをフミン酸、沈澱しないものはフルボ酸と呼ばれている。³⁾これらフミン酸類もまた、陰イオン交換体に不可逆的に吸着して、先の様に分離性能を低下させる。今回、我々は陰イオン測定時におけるフミン酸類の除去について、2, 3 検討したので報告する。

I 実験材料及び方法

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

測定条件は、表-1に示した通りで、試薬はすべて特級を用いた。

前処理方法として、次の器材について、検討を行った。

1) ダイアフロメンブレンYM (限外ろ過膜) 分画分子量1000, 5000 グレースジャパンKK

直径62mmのフィルターのものを、攪拌型ホルダーにセットし試料を入れ加圧ろ過する。(N₂圧1.5kg/cm²でろ過した。)

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：PAM3-035 (4.6 ϕ ×30mm)

陰イオンカラム：SAM3-125 (4.9 ϕ ×125mm)

2) モルカットL (少量限界ろ過ユニット) 分画分子量5000 日本ミリポアリミテッド

ディスポーザルタイプのもので3mlまで処理でき、試料をフィルターカップに入れ注射筒で加圧ろ過する。

3) TYOPAK IC-SP 東ソーKK

イオン性物質の試料の前処理用カートリッジで、試料中の陽イオン(重金属など)や有機物を除去する。試料をカートリッジに注入し、注射筒で押しだし、溶出させる。イオン交換容量0.4ミリ当量。

以上の装置および器材を用い、次の試験を行った。陰イオン標準液をろ過した時の回収試験、フミン酸類を含んだ鉱泉水を用いたフミン酸類の除去試験、さらに同じ鉱泉水に陰イオン標準液を加え、前処理した時の陰イオンの回収率をもとめた。検出器としては、電導度検出器のみで測定した。

III 結果と考察

1. 陰イオン標準液の回収率

陰イオン標準液を前処理器材に通した時の各イオンの回収率を表-2に示した。標準液は濃度の異なるものを2種類用いた。前処理器材の中には、2, 3のイオンが溶出して来るものがあった(モルカットL, IC-SP)。そのため、各器材は溶出がなくなるまで洗浄した。

用いた器材の中では、モルカットLの回収率が各イオンとも97~101%と安定していた。アミコンダイアフロメンブレンの場合には、回収率の低いイオンが見られ、

表-2 前処理器材における陰イオン標準液の回収率

	モルカットL				アミコンダイアフローメンブレン						IC-SP			
					分子量		1000		5000					
	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率	濃度	回収率
F ⁻	0.5ppm	97.0%	5ppm	99.6%	0.5ppm	88.6%	84.8%	5ppm	103%	100%	0.5ppm	102%	5ppm	98.5%
Cl ⁻	1	98.9	10	101	1	104	93.5	10	108	102	1	98.1	10	101
NO ₃ ⁻	1.5	99.4	15	101	1.5	99.0	89.5	15	107	103	1.5	94	15	73.9
Br ⁻	1	100.5	10	101	1	98.6	91.2	10	108	103	1	101	10	99.4
NO ₃ ⁻	3	99.5	30	101	3	103	89.3	30	108	101	3	99.8	30	98.5
SO ₄ ²⁻	4	99.7	40	101	4	10.1	33.8	40	51.6	89.7	4	106	40	78.1
I ⁻	4	99.5	40	101	4	98.0	90.7	40	107	103	4	94.8	40	83.7
PO ₄ ³⁻	3	99.8	30	101	3	47.4	68.6	30	90.1	97.6	3	92.7	30	131
検出器感度	10 μS		100		10		100		10		100			

それも低濃度で顕著であった。IC-SPも回収率が73.9~131%と大きな幅を示した。いずれも、測定を2~3回繰り返したが、大きな変動はなく、その中でもモルカットLの変動が少なく、変動係数1%以内に納まるものと思われる。

2. 前処理器材によるフミン酸類の除去率

次に、フミン酸類を含んだ鉱泉水、フミン酸類標準液を用い、フミン酸類の除去率を求めた。用いた鉱泉水の性状を表-3に示す。分析は「鉱泉分析指針」⁹⁾に準拠し、陰イオン標準液に含まれるイオン種は、イオンクロマトグラフィーで測定した。フミン酸類の測定は墓目³⁾らの方法により測定し、標準液は県内の泥炭地より採取し調整されたものを用いた。操作として、前処理用カートリッジIC-SPは、イオン交換容量を越えるとフミン酸類

の溶出が起こるため、1mlづつ試料を通し3ml目を測定に用いた。モルカットLは、3mlづつ試料を加えろ過し2回目を、アミコンダイアフローメンブレンも同じく10mlづつ加え、2回目を測定に用いた。結果を、表-4に示す。結果ではアミコンダイアフローメンブレンが優れており、90%以上の除去率であった。IC-SPでは、試料No.1の場合8.3%と低い値を示した。モルカットLは、71.5~93.4%であった。なお、超高速遠心器(5万rpm, 2時間)で、No.1, No.2の試料を処理した時の除去率は、42.5%, 31.1%であった。

陰イオン標準液の回収率、今試験のフミン酸の除去率を考慮すると、3種前処理器材の中では、モルカットLが、最適であると思われる。

表-3 鉱泉水の成分

試料 No.	1	2	3	4	5	6
色	黒褐色	黒褐色	黄褐色	黄褐色	黄褐色	黄褐色
pH	8.8	8.9	8.9	9.0	8.9	8.5
蒸残	mg/l	1460	1930	2180	1460	555
Na ⁺	"	474	631	777	502	165
K ⁺	"	33.0	30.4	16.9	16.1	7.1
Mg ²⁺	"	2.6	7.1	4.7	3.5	0.6
Ca ²⁺	"	3.4	5.5	9.1	5.3	3.7
Cl ⁻	"	5.9	208	508	191	66.6
HCO ₃ ⁻	"	1230	1290	1100	932	339
F ⁻	"				0.6	
NO ₃ ⁻	"			2.5	1.9	
SO ₄ ²⁻	"		4.4	16.0	30.8	
PO ₄ ³⁻	"	7.4				
フミン酸類	"	193	176	62.1	24.6	20.7

表-4 フミン酸類の除去率

フミン酸類濃度	モルカットL		アミコンダイアフロメンブレン				IC-SP	
	ろ過後	除去率	分子量1000		5000		ろ過後	除去率
フミン酸類標準液200mg/ℓ	27.1mg/ℓ	86.5%	2.0mg/ℓ	99.0%	6.1mg/ℓ	97.0%		
” 500	76.2	84.8	4.1	99.0	14.9	97.0		
鉱泉水Na 1	193	12.7	8.1	95.8	4.1	97.9	177mg/ℓ	8.3%
2	176	18.0	14.5	91.8	9.5	94.6	7.9	95.5
3	62.1	8.4					0	100
4	24.6	4.9					1.6	93.5
5	24.6	7.0					1.6	93.5
6	20.7	3.4					2.2	89.4

3. 添加回収試験

モルカットLを用い、先に示した鉱泉水に陰イオンを添加しその回収率を求めた。カラムの限界試料負荷量(50μℓ注入時総陰イオン濃度1500~2000ppm)を考慮し、試料はろ過後適宜希釈して測定した。また、イオン添加量を変え回収率を求めた。表-5に結果を示した。いずれの試料においても、希釈倍率の高い方が良い回収率を示した。また、特徴的な事として希釈倍率の低い場

合、時間的に遅く溶出してくるイオンの保持時間が若干おくれ、硫酸イオンの回収率が低い値となった。希釈倍率の違いは、測定時に含まれる、総陰イオン量の違いであるから、この事が回収率の差、保持時間の遅れの原因として考えられる。また、硫酸イオンの回収率に差が出た原因も、同様だと思われるが、どの様に硫酸イオンに作用するのかはっきりしない。

表-5 添加回収試験

試料Na	1			2			3											
	1/10希釈			1/4希釈			1/100希釈			1/4希釈								
F ⁻	(1) 10ppm	(2) 1ppm	回収率 101%	(1) 8ppm	(2) 2ppm	回収率 98.9%	(1) 100ppm	(2) 1ppm	回収率 99.8%	(1) 8ppm	(2) 2ppm	回収率 93.9%	(1) 100ppm	(2) 1ppm	回収率 101%	(1) 8ppm	(2) 2ppm	回収率 95.8%
Cl ⁻	20	2	99.9	16	4	97.6	200	2	100	スケールオーバー			200	2	110	スケールオーバー		
NO ₂ ⁻	30	3	99.6	24	6	97.9	300	3	116	24	6	95.1	300	3	100	24	6	96.6
Br ⁻	40	4	99.6	16	4	97.6	400	4	99.2	16	4	97.6	400	4	100	16	4	105
NO ₃ ⁻	60	6	99.1	48	12	96.7	600	6	99.8	48	12	95.4	600	6	102	48	12	97.3
SO ₄ ²⁻	80	8	97.1	64	16	79.8	800	8	99.8	64	16	76.8	800	8	102	64	16	76.4
I ⁻	80	8	95.2	64	16	95.4				64	16	93.6				64	16	93.9
PO ₄ ³⁻	60	6	100.5	48	12	99.2	600	6	100	48	12	108	600	6	100	48	12	89.7

試料Na	4			5			6											
	1/100希釈			1/2希釈			1/100希釈			1/4希釈			1/10希釈			無希釈		
F ⁻	(1) 100ppm	(2) 1ppm	回収率 99.0%	(1) 4ppm	(2) 2ppm	回収率 100%	(1) 100ppm	(2) 1ppm	回収率 104%	(1) 8ppm	(2) 2ppm	回収率 89.9%	(1) 10ppm	(2) 1ppm	回収率 99.4%	(1) 2ppm	(2) 2ppm	回収率 99.0%
Cl ⁻	200	2	100	スケールオーバー			200	2	120	スケールオーバー			20	2	104	スケールオーバー		
NO ₂ ⁻	300	3	97.3	12	6	92.4	300	3	101	24	6	96.6	30	3	99.3	6	6	96.2
Br ⁻	400	4	97.9	8	4	96.9	400	4	103	16	4	97.9	40	4	100	4	4	102
NO ₃ ⁻	600	6	98.6	24	12	91.6	600	6	102	48	12	95.4	60	6	98.5	12	12	94.5
SO ₄ ²⁻	800	8	97.7	32	16	67.1	800	8	102	64	16	78.1	80	8	99.1	16	16	77.9
I ⁻	800	8	98.1	32	16	91.7	800	8	104	64	16	96.5	80	8	98.6	16	16	92.7
PO ₄ ³⁻	600	6	98.4	24	12	102	600	6	102	48	12	96.5	60	6	96.9	12	12	98.0

モルカットL使用

(1)は添加濃度 (2)は測定時の濃度 検出器感度は100μS

IV まとめ

フミン酸類を含んだ鉱泉水の陰イオンをイオンクロマトグラフィーで測定する場合、フミン酸類の分離カラムへの影響が懸念される。今回、器材を用いたフミン酸類の除去方法を検討したが、その中では限界ろ過ユニットモルカットLが、除去率72~93%であり、また、標準の陰イオン回収率の面でも最適であると思われた。鉱泉水を用いた添加回収試験においては、測定時の希釈倍率の高い方(含まれる総イオン量が少ないと考えられる)が回収率が高かった。この時硫酸イオンのみ、希釈倍率の低い場合、回収率が低下した。実試料を測定する場合、希釈倍率を考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 武藤義一, 及川紀久雄編: イオンクロマトグラフィー, 1983, 講談社.
- 2) 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(II), 千葉衛研報告, 第13号, 40-43, 1989.
- 3) 藁目清一郎 他: 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.
- 4) 環境庁自然保護局監修: 鉱泉分析法指針(改訂), 1978.