

博士論文

イオンクロマトグラフィーを用いる  
簡便な水質モニタリング法の開発

小崎 大輔

広島大学大学院国際協力研究科

2012年3月

— 目 次 —

博士論文発表要旨

第1章 緒言	1
1.1 環境汚染問題	1
1.2 「環境モニタリング」の定義	1
1.3 地球の水循環	1
1.4 水環境汚染問題	2
1.5 水循環プロセスにおける重要な物質の循環	2
1.5.1 炭素 (C)	3
1.5.1.1 炭素の循環	3
1.5.1.2 炭素の循環に関する環境問題とそのモニタリング	3
1.5.2 窒素 (N)	4
1.5.2.1 窒素の循環	4
1.5.2.2 窒素の循環に関する環境問題とそのモニタリング	4
1.5.3 リン (P)	5
1.5.3.1 リンの循環	5
1.5.3.2 リンの循環に関する環境問題とそのモニタリング	6
1.5.4 硫黄 (S)	6
1.5.4.1 硫黄の循環	6
1.5.4.2 硫黄の循環に関する環境問題とそのモニタリング	7
1.6 公定分析法と IC の優位性	7
1.7 イオンクロマトグラフィーの歴史	7
1.8 イオンクロマトグラフィーの基本構成	8
1.8.1 送液ポンプ	8
1.8.2 試料注入器	9
1.8.3 カラムオープン	9
1.8.4 サプレッサー	9
1.8.5 分離カラム	9
1.8.5.1 イオン交換分離に用いる樹脂	10
1.8.5.2 イオン排除分離に用いる樹脂	10
1.8.5.3 イオン排除/陽イオン交換分離に用いる樹脂	11
1.8.5.4 静電分離に用いる樹脂	11
1.8.6 検出器	11
1.8.6.1 電気伝導度検出法	12
1.8.6.2 紫外・可視吸光度検出法	12

1.8.7	溶離液	12
1.9	従来のイオンクロマトグラフィーにおける問題点	13
1.10	本研究の目的	13
1.11	目的達成のためのアプローチ	14
1.12	本研究の意義	15
1.13	論文構成	16
第2章	陰及び陽イオンの同時定量のためのイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用	20
2.1	緒言	20
2.2	実験	20
2.2.1	IC装置, 分離カラム及び試薬	21
2.2.2	河川水試料及び下水処理水試料	21
2.3	結果及び考察	21
2.3.1	陰及び陽イオンの同時分離計測条件の最適化	21
2.3.1.1	溶離液中のコハク酸濃度の影響	21
2.3.1.2	26 mMコハク酸溶離液中の酒石酸濃度の影響	22
2.3.1.3	26 mMコハク酸/4 mM酒石酸溶離液中の18-crown-6濃度の影響	23
2.3.2	最適分離条件下における検量線, 検出限界, 再現性及び回収率	23
2.4	結論	24
第3章	酸度/アルカリ度の同時分離定量のための陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用	29
3.1	デシル硫酸基を修飾したODS-シリカカラムを用いる酸度/アルカリ度の導電率検出陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー	29
3.1.1	緒言	29
3.1.2	実験	30
3.1.2.1	IC装置, 分離カラム, ガラス電極及び試薬	30
3.1.2.2	実際環境水試料	30
3.1.3	結果及び考察	30
3.1.3.1	1価陽イオン類及び酸度の同時分離の最適化	30
3.1.3.1.1	溶離液中塩化リチウムの影響	30
3.1.3.1.2	酸度の検出感度における溶離液pHの影響	31
3.1.3.2	1価陽イオン類及びアルカリ度の同時分離の最適化	32
3.1.3.3	酸度とアルカリ度の検出器応答	32

3.1.3.4	最適分離条件下における検量線, 検出限界, 再現性及び回収率	32
3.1.3.5	実際試料への適応	33
3.1.4	結論	33
3.2	無修飾シリカゲルカラムを用いる間接 UV 検出イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる酸度/アルカリ度, 1価陽イオン及び2価陽イオンの同時分離定量	42
3.2.1	緒言	42
3.2.2	実験	42
3.2.2.1	IC装置, 分離カラム, ガラス電極, 試薬及び公定法	42
3.2.2.2	実際水試料	43
3.2.3	結果及び考察	43
3.2.3.1	H <sup>+</sup> , 1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離の最適化	43
3.2.3.1.1	酸性溶離液中の硫酸銅濃度の影響	44
3.2.3.1.2	溶離液pHの影響	44
3.2.3.2	アルカリ度, 1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離	45
3.2.3.3	Mg <sup>2+</sup> 及びCa <sup>2+</sup> の分離における溶離液中の18-crown-6の影響	45
3.2.3.4	最適分離条件下における検量線	46
3.2.3.5	最適分離条件下における検出限界, 再現性及び回収率	46
3.2.3.6	実際水試料への適応	46
3.2.4	結論	47
第4章	カラム切り替えバルブが付設された水溶離液を用いる紫外可視吸光検出イオン排除型イオンクロマトグラフィーによる栄養塩の逐次分離定量法の開発	57
4.1	緒言	57
4.2	実験	57
4.2.1	IC装置	57
4.2.2	分離カラム	58
4.2.3	試薬	58
4.2.4	河川水試料	58
4.3	結果及び考察	58
4.3.1	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型 IC	58
4.3.2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 及びNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型 IC	59
4.3.3	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型 IC	59
4.3.4	リン酸イオン及びケイ酸イオンの分離定量のための可視吸光検出イオン排除型 IC	59
4.3.5	最適分離条件下における検量線, 検出限界, 再現性及び回収率	59

4.3.6	実際試料への適応	59
4.4	結論	57
第5章 先端的な陰イオンの分離定量のための両性化合物が物理修飾した ODS-シリカカラム及び水溶解液を用いる導電率検出静電型イオンクロマトグラフィー		
5.1	緒言	65
5.2	実験	65
5.2.1	装置	65
5.2.2	イオン対変換カラム (プリカラム)	66
5.2.3	分離カラム	66
5.2.4	導電率増大カラム (ポストカラム)	66
5.2.5	試薬	66
5.2.6	両性イオン化合物の修飾	66
5.2.7	実際試料の採取と測定操作	67
5.3	結果及び考察	67
5.3.1	EIC における分離カラムの検討	67
5.3.2	陰イオンの EIC におけるイオン対の影響	68
5.3.3	実際試料への応用	68
5.3.4	導電率増大カラムによる効果	69
5.4	結論	69
第6章 種々な環境水の水質評価への応用		
6.1	一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水による負荷を評価するためのイオン排除/陽イオン交換型 IC の適応	77
6.1.1	緒言	77
6.1.2	実験	78
6.1.2.1	IC 装置, 分離カラム及び試薬	78
6.1.2.2	河川水試料及び下水処理水試料	78
6.1.3	結果及び考察	78
6.1.3.1	黒瀬川流域の水質	78
6.1.3.2	下水処理場からの処理水中の各種陰及び陽イオンの時間変動	79
6.1.3.3	下水処理場からの処理水中の各種陰及び陽イオンの日間変動	79
6.1.3.4	無機態窒素の動態	80
6.1.4	結論	80
6.2	一般的な中小都市河川における富栄養化に関する水質の評価のための紫外可視吸光検	

出イオン排除型イオンクロマトグラフィーの適応	84
6.2.1 緒言	84
6.2.2 実験	84
6.2.2.1 IC装置	84
6.2.2.2 分離カラム	85
6.2.2.3 試薬	85
6.2.2.4 河川水試料	85
6.2.3 結果及び考察	85
6.2.3.1 実際試料への適応	85
6.2.4 結論	86
6.3 中和処理施設の付設された酸性河川の中和状態を評価するための陰及び陽イオンの分離定量の為のイオン排除/陽イオン交換型IC及び酸度もしくはアルカリ度の分離定量の為の陽イオン交換型ICの適応	90
6.3.1 緒言	90
6.3.2 実験	91
6.3.2.1 装置, 分離カラム及び試薬	91
6.3.2.1.1 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いた装置及び分離カラム	91
6.3.2.1.2 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いた試薬	91
6.3.2.1.3 水素イオンの分離定量に用いた装置及び分離カラム	91
6.3.2.1.4 水素イオンの分離定量に用いた試薬	91
6.3.2.2 実酸性試料の分析	92
6.3.3 結果及び考察	92
6.3.3.1 陰及び陽イオン類の同時分離	92
6.3.3.2 水素イオンの分離	92
6.3.3.3 中和処理による湯川の水質変化	92
6.3.4 結論	94
6.4 植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分の導電率検出イオンクロマトグラフィーによる測定	100
6.4.1 緒言	100
6.4.2 実験	101
6.4.2.1 装置, 分離カラム及び試薬	101
6.4.2.1.1 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いたIC装置及び分離カラム	101
6.4.2.1.2 陰及び陽イオン類のICによる同時分離定量に用いた試薬	101
6.4.2.1.3 アルカリ度の分離定量に用いたIC装置及び分離カラム	101

6.4.2.1.4	アルカリ度の IC による分離定量に用いた試薬	102
6.4.2.2	実際試料の採取及び前処理	102
6.4.3	結果及び考察	102
6.4.3.1	葉表面水抽出試料に含まれる陰及び陽イオン類の同時分離	102
6.4.3.2	葉表面水抽出試料に含まれるアルカリ度の分離	103
6.4.3.3	葉表面水抽出試料に含まれる陰イオン類と陽イオン類の間のイオンバランス	103
6.4.3.3.1	塩化物イオンに対する各陽イオン類の相関関係	103
6.4.3.3.2	硫酸イオンに対する各陽イオン類の相関関係	104
6.4.3.3.3	硝酸イオンに対する各陽イオン類の相関関係	104
6.4.3.3.4	各陰及び陽イオン類の形態の推定	104
6.4.4	結論	105
6.5	インドネシア・ジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質評価へのイオン排除/陽イオン交換型 IC 及びイオン排除型 IC の適応	112
6.5.1	緒言	112
6.5.2	実験	112
6.5.2.1	装置, 分離カラム及び試薬	112
6.5.2.1.1	陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いた IC 装置及び分離カラム	112
6.5.2.1.2	陰及び陽イオン類の IC による同時分離定量に用いた試薬	113
6.5.2.1.3	無機イオン性栄養塩類及びアルカリ度の分離定量に用いた IC 装置及び分離カラム	113
6.5.2.1.4	無機イオン性栄養塩類及びアルカリ度の IC による分離定量に用いた試薬	113
6.5.2.1.5	河川水試料	113
6.5.3	結果及び考察	114
6.5.3.1	チリウン川河川水試料に含まれる陰及び陽イオン類の同時分離	114
6.5.3.2	チリウン川河川水試料に含まれる $\text{HCO}_3^-$ の分離	114
6.5.3.3	チリウン川河川水試料に含まれるリン酸イオン及びケイ酸イオン	114
6.5.3.4	実際試料への適応	115
6.5.4	結論	116
第 7 章	総合考察	124

謝辞

## 引用文献

## 博士論文発表要旨

### 第1章 緒言

近年の急速な経済発展に伴う人間活動，農・水産業活動，産業活動等の活発化により，環境水中の様々な水質汚濁に係わるイオン種の濃度が増大し，その濃度が「自然浄化能」を超えた時，様々な環境汚染問題を引き起こすことが知られている．例えば，窒素やリン等の栄養塩類は，富栄養化を引き起こす原因物質にもなっている．

特に，近年，人口集中による都市河川における水環境の悪化は著しく，今後，の持続的に水資源を利活用する上で，その適切な管理は必須である．そのための要素技術である「水質モニタリング」の適応は，先進国だけでなく，発展途上国においても重要かつ喫緊な課題である．

そこで，本章では様々な水質モニタリング技術のうち，イオンクロマトグラフィー(Ion Chromatography:IC)の有する様々なイオン種の同時分離計測能に着目し，このICの定義，位置付け，歴史，機器構成及びその特徴等を述べると共に，今後の水質モニタリングへの応用に向けた技術的課題についても言及した．

### 第2章 陰及び陽イオンの同時定量のためのイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用

環境水の水質モニタリングにとって重要な主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )，主要陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) のためのコハク酸，酒石酸及びクラウンエーテルの混合溶離液を用いる弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムによるイオン排除/陽イオン交換型ICを開発した．具体的には，最適な溶離液濃度を検討した後，この条件下における検量線，検出限界，再現性及び添加回収実験について検討したところ，すべて良好な結果が得られた．

また，このICを下水処理場が設置され，都市化が進行している内陸部の中小都市河川に適応した結果，河川水中に含まれる様々なイオン種の同時分離計測が可能であり，本法が様々なイオン種，特に富栄養化に係わる含窒素イオン種の動態解明に有用な水質モニタリング法であることが分かった．

### 第3章 酸度/アルカリ度の同時分離定量のための陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用

酸度，アルカリ度の同時分離計測のための塩化リチウム及び硫酸の混合溶離液を用いるドデシル硫酸基を修飾したODS-シリカカラムによる導電率検出陽イオン交換型ICと硫酸銅，硫酸及びクラウンエーテルの混合溶離液を用いるシリカカラムによる間接UV吸光検出陽イオン交換型ICを開発し，様々なpHを有する実際環境水試料に適応した．

その結果，本法は様々な1価陽イオン及び酸度/アルカリ度を含む水試料に適応可能であった．本法と公定法であるpHガラス電極法による酸度の測定値の間には，良好な相関性が得

られることが分かった。また、本法と公定法であるpH 4.8における滴定法によるアルカリ度の測定値の間には、良好な相関性が得られた。これらの結果から、本法は種々な実際環境水試料中の1価陽イオン及び酸度/アルカリ度の同時分離計測に適応できたことから、本法の環境適用における有用性が実証された。

#### 第4章 水溶解液を用いる紫外可視吸光検出イオン排除型イオンクロマトグラフィーによる栄養塩の逐次分離定量法の開発とその応用

富栄養化に関する無機イオン成分の同時もしくは逐次分離定量を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外・可視吸光検出イオン排除型 IC に関する検討を行った。

本 IC システムは異なる 4 種類のイオン排除クロマトグラフィー (IEC) から構成され、 $\text{NH}_4^+$  の分離計測のための直列に接続された OH<sup>-</sup> 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm)、 $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  の分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm)、 $\text{HCO}_3^-$  の分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm) 及びリン酸イオン及びケイ酸イオンの分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる可視吸光検出型 IEC (700 nm) である。これらの IEC は 3 つの 6 方カラム切り替えバルブを用いて接続された。本 IEC システムは検量線の直線性、再現性、検出限界及び添加回収率について検討され、良好な結果が得られた。

#### 第5章 陰イオンの分離定量のための両性化合物を物理修飾した ODS-シリカカラム及び水溶解液を用いる導電率検出静電型イオンクロマトグラフィーの開発

本研究の第2章から第4章で述べた研究で開発された、各種 IC は、従来の IC に比べ様々なイオン種の同時分離計測が可能であり、近年の最も一般的な IC システムである DIONEX 製の IC のように非常に高価な溶解液ジェネレーターや電気的サプレッサーを必要としないノンサプレッサー型 IC であることから、安価な IC システムである。また、第6章において、種々な国内外の環境試料における水質評価に適応可能であることが明らかになったことから、従来の IC には無い非常に優れた能力を有する水質モニタリング法であると考えられる。

しかしながら、近年、電気的サプレッサーを使用する DIONEX 製の IC が最も普及した理由として、最終的に溶解液を電気的に水に変換することでバックグラウンドの電気伝導度を低下させ、一方、分析対象イオンを電気伝導度の高い酸もしくは水酸化物とする、非常に高感度な検出を実現しているためである。つまり、究極的な IC は、水を用いる IC である。

そこで、本研究では、溶解液に水を用いることが可能な静電型 IC (EIC) に着目し、陰イ

オン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) の分離計測のための両性化合物が物理修飾された ODS-シリカカラムを用いる導電率検出 EIC とその感度増大法について検討した。

その結果、各陰イオンは静電作用により分離され、その後、強酸のイオン対に変換された陰イオン類 ( $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) は、従来の EIC の検出に比べて非常に高感度な検出が可能であったことから本法の有用性が明らかとなった。

## 第 6 章 種々な環境水の水質評価への応用

第2章から第4章において述べた IC を用いる水質モニタリング法における有用性を明らかにするために、種々な環境水試料への適応について検討した。

具体的には、第6章の1で述べた研究では、一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水による負荷を評価するため、第2章の研究において開発された陰及び陽イオンの分離定量のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC の適応結果について詳しく言及した。その結果、この IC が活性汚泥法による一連の処理工程の最適化に繋がる有用な情報を提供する水質モニタリング法であることが分かった。

第6章の2で述べた研究では、一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水に含まれる栄養塩類による負荷を評価するため、第4章の研究において開発されたイオン性栄養塩類の分離定量のためのイオン排除型 IC の適応結果について詳しく言及した。その結果、無機イオン性の栄養塩類のモニタリングが可能であり、この IC が栄養塩モニターとしての有用であることが分かった。

第6章の3で述べた研究では、中和処理施設の付設された酸性河川の中和状態を評価するため、第2章の研究において開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC 及び第3章の研究において開発された酸度もしくはアルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型 IC の適応結果について詳しく言及した。その結果、これらの IC が中和処理事業の処理工程の最適化に繋がる有用な情報を提供する水質モニタリング法であることが分かった。

第6章の4で述べた研究では、植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分をモニタリングするため、陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC 及び第3章の研究において開発された酸度もしくはアルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型 IC の適応結果について詳しく言及した。その結果、葉表面上のイオン性の沈着物質が適切に測定可能であったことから、この IC が植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分のモニターとしての有用であることが分かった。

第6章の5で述べた研究では、発展途上国であるインドネシアのジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質を評価するため、陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC 及び第4章の研究において開発されたイオン性栄養塩類の分離計測のためのイオン排除型 IC の適応結果について詳しく言及した。その結果、これらの IC が発展途上国における水質評価にも有用な水質モニタリング法であることが分かった。

## 第7章 総合考察

本研究では、環境管理能力の向上に資するために、環境水の水質モニタリングとその評価を可能にする先端的な IC の開発を行った。

具体的には、イオン交換体の有する様々な分離機能（イオン交換作用、イオン排除作用、イオン排除/陽イオン交換作用及び静電作用）を単独あるいは複合的に利用した①主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), ②主要陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), ③酸度 ( $\text{H}^+$ ), ④アルカリ度 ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), ⑤栄養塩（リン酸イオン, ケイ酸イオン, イオン性無機態窒素及び炭酸水素イオン)の分離計測のためのノンサプレッサー型の IC の開発を行った。また、本研究の表題である「簡便な水質モニタリング法」とは、先進国だけでなく、社会基盤が未成熟な開発途上国においても適応可能な IC を用いる水質モニタリング法の確立であることから、先進国及び発展途上国における環境試料への適応及びその水質評価を行った。

その結果、本研究の成果は、先進国だけでなく、発展途上国における様々な環境水の水質モニタリングや製造工程管理などに適応可能な極めて有意義な方法であることが実証された。

## 第1章 緒言

### 1.1 環境汚染問題

人類は古くから文明を発展させる過程で燃料，食料等といった形で天然資源を利用し，生活の利便性を高めてきた。自然環境は自己修復性を持っており，人類が原始的な生活を行う過程で生じる，ある程度の負荷は修復可能であり，地球（大気・水・土壌）における様々な物質の循環が繰り返されてきた。

しかしながら，18世紀に始まった産業革命は，効率性や経済的利益を追求するものであり，鉱山開発を通じた水質汚濁や土壌汚染を世界各地で発生させ，自然環境の自己修復能力を超えた天然資源の利用の結果，多くの住民の健康を脅かす結果となった。

また，19世紀から20世紀にかけて環境汚染が大きな課題となる一方，産業の急速な発展に伴い，汚染の規模は拡大し，ロンドンスモッグや水俣病等，多数の死者を出す公害が発生した。[1-4]

それらの環境問題を抑制するため，20世紀末に，多くの先進国や発展途上国では，環境汚染に対して様々な法的規制を行ったが，地域間での国情の違いによる対策の差異によって現在でも酸性雨，富栄養化，海水や土壌の酸性化，オゾンホール，地球温暖化，異常気象等の越境汚染を含む様々な環境問題が顕在化している。

このように，18世紀から近年にかけて生じた多くの環境汚染の現状を正確に把握するため，先進国及び発展途上国ではそれらの環境汚染物質のモニタリング（環境モニタリング）を行っている。

そこで，次項に環境モニタリングの定義について述べる。

### 1.2 「環境モニタリング」の定義

環境モニタリングとは，監視・追跡のために行う観測や調査のことであり，具体的には，大気，水，土壌の継続観測や植生の経年的調査，各種事業の環境影響に関する継続観測，調査，気候変動などによる生物構成種の推移，人間活動による生物への影響などの長期的な調査，環境変化を受けやすい代表的な生物（生物指標）の長期的な調査による，環境変化の把握等が挙げられる。[5, 6]

このように，上述した環境汚染問題の解決のためには，人間活動（農業・工業・産業など）によって影響される様々なパラメーターの長期的なモニタリングが非常に重要である。

また，1.1の項において述べた環境問題は全て地球における水循環の過程で，人間活動によって流入した様々な環境汚染物質によって引き起こされるものである。

そこで，以下に地球の水循環について述べる。

### 1.3 地球の水循環

地球上に存在する水の量は，およそ14億  $\text{km}^3$ であるといわれている。そのうちの約97.5%

が海水であり、淡水は約2.5%である。この淡水の大部分は南・北極地域などの氷や氷河として存在しており、地下水や河川、湖沼の水などとして存在する淡水の量は、地球上の水の約0.8%である。さらに、この約0.8%の水のほとんどが地下水として存在し、河川や湖沼などの水として存在する淡水の量は、地球上に存在する水の量のわずか約0.01%程度である。

Fig.1-1に示すように、地球上の水の大きな循環は、降水（降雨あるいは降雪など）によって地表に水が供給され、降水は表層水あるいは地下水となり、最終的には地球重力によって海へ流入する。一部は海へ流入する途中で植物の蒸散や地表面からの蒸発という形で再び大気中へ戻り、表層水は海に到達した後、太陽光熱により海洋から蒸発し大気中へ戻り、降水として再び地表に水が供給される。このように、水は、固相・液相・気相間で相互に状態を変化させながら、一連の水循環システムとして、地球上を絶えず循環している。

その過程で環境中に元来から存在する鉱物や水溶性物質に加え、人間活動由来の種々な環境汚染物質が流入し、水を介して循環している。[2-4, 7, 8]

特に、近年の急速な経済発展にともない、農業、工業、産業活動等が増大し、それらに由来する物質の水環境への流入が増大しており、種々な水環境汚染問題の原因となっている。

そこで、以下に、代表的な水環境汚染問題について述べる。

#### 1.4 水環境汚染問題

水環境汚染問題には、動物活動や人間活動から排出される食物の残さや排泄物による「有機物汚濁」、農業排水、畜産排水、家庭排水等に含まれる栄養塩（窒素、リン）による「富栄養化」、農・工業排水に含まれる重金属、農薬有機塩素化合物等の「有害物質汚染」、船舶の廃油、海難事故、紛争等による重油の流出による「油汚染」、温鉱泉からの酸性水の流入や海岸域の地下水の塩水化等の「自然汚濁」、工業・産業等の排気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等による「酸性雨」、人間活動の増大に伴うエネルギー消費の増大（化石燃料の消費の増大）による大気中の二酸化炭素濃度の増大による「海水の酸性化」等が水環境汚染問題として挙げられる。

以上の水環境汚染問題の中でも特に「富栄養化」、「酸性雨」、「海水の酸性化」は発展途上国だけでなく先進国においても大きな問題となっており、それらの原因物質のモニタリング（水質モニタリング）は非常に重要であり、常設のモニタリングステーションが世界各地に配置されている。

そこで、次項にこの水環境問題に深く関係し、水を介した物質循環の中でも非常に重要な炭素、窒素、リン、硫黄等の元素の循環について述べる。

#### 1.5 水循環プロセスにおける重要な物質の循環

地球科学における水を介した物質循環を考える時、炭素 (C)、窒素 (N)、リン (P)、硫黄 (S) 等の元素に注目する必要がある。これらは、環境条件に応じて酸化や還元を繰り返し、その形態が変化する元素群である。

そこで、以下の項では、炭素、窒素、リン、硫黄について、各元素の循環についての詳細について述べる。

### 1.5.1 炭素 (C)

炭素は、大気・海・地中に広く存在し、そのクラーク数は 0.08% (第 14 位) で、その内の約 90%が地殻中に炭素粒・石油・石炭・天然ガス・炭酸塩などの岩石 (石灰岩、苦灰岩 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), 結晶質石灰岩などの形態で存在する。また、海洋などの水中に存在するものも多く、炭酸物質 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) に相当する溶存態無機炭素 (Dissolved inorganic carbon: DIC), 懸濁態有機炭素 (particulate organic carbon: POC) 及び溶存態有機炭素 (dissolved organic carbon: DIC) などの形態で存在する。その量は炭素量で非常に多く存在し、炭素-炭素結合で有機物の基本骨格を形成し、全ての生物の構成材料となり、蛋白質、脂質、炭水化物に含まれる原子の過半数が炭素であり、光合成や呼吸など生物活動全般においても重要な役割を担う物質である。

また、石油・石炭・天然ガスなどのエネルギー原料として、あるいは温室効果ガスの中でも大気中に最も多く存在し、地球温暖化への影響が最も大きいものとされるなど、人間の活動と密接に関わる元素である。 [2-4]

そこで、以下に炭素の循環、炭素に関する環境問題及びそのモニタリング法について述べる。

#### 1.5.1.1 炭素の循環

従来の炭素の循環は、(1) 大気と海洋との間の二酸化炭素の交換、(2) 海洋の「表層水」と「深層水」の間の二酸化炭素の交換、(3) 陸上の植物の光合成による二酸化炭素の吸収及び樹木や表層土壌内の長期貯蔵の 3 つの過程に分けられる。

これらの循環過程に加え、人為的に引き起こされる炭素循環として (4) 土地利用の変化によって生じる二酸化炭素の吸収及び排出 (森林破壊など)、(5) 人間活動に伴い、地殻中に存在する石油・石炭・天然ガスの利用による二酸化炭素の放出の 2 つの過程が挙げられる。

このように、従来の炭素循環に加え、人間活動の活発化による二酸化炭素の放出量の増大により、大気中の二酸化炭素濃度が上昇し、地球規模での問題が顕在化している。

そこで、以下に炭素に関する環境問題について述べる。

#### 1.5.1.2 炭素の循環に関する環境問題とそのモニタリング

二酸化炭素は、赤外波長帯域に強い吸収帯を持つため、地上からの放射熱が宇宙へと拡散することを防ぐ温室効果ガスとして働き、その効果は、同じ体積あたりではメタンやフロンにくらべ小さいものの、人間活動に起因する炭酸ガスの過剰な生成が、地球温暖化の最大の原因とされる。

また、地球上に存在する水の中で、97.5 %と大多数を占める海水中には大気圏の 50 倍以上の炭酸イオンもしくは炭酸水素イオンが存在し、(1)の大気と海洋との間の二酸化炭素の交換により、大気中の二酸化炭素濃度が増大するにつれ、海水中への溶存量が増大することによって海水が酸性化し、生態系に悪影響を与える海洋酸性化も懸念されている。

そこで、本研究では、炭素循環において重要な役割を演じる無機態炭素（炭酸水素イオン/炭酸イオン：アルカリ度）の計測を可能にする先端的な水質モニタリング技術であるイオンクロマトグラフィー（Ion Chromatography: IC）について研究し、その結果は第3章で述べられる。[9, 10, 11]

## 1.5.2 窒素 (N)

窒素は、大気の79%を占め、アミノ酸やタンパク質、核酸塩基などの構成元素の一つであり、生物活動を支える非常に重要な元素（物質）である。大気中の窒素化合物は、以下のように様々な形態で存在する。

窒素のガス態としては、NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が知られており、特にNO, NO<sub>2</sub>は健康に影響を及ぼす大気汚染物質である。

窒素のエアロゾルの形態としては、XNO<sub>3</sub> (X : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>等)であり、これらは、光化学スモッグや酸性雨などを引き起こす大気汚染物質である。

窒素が水に溶解した形態としては、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等のイオン種として存在し、これらは、富栄養化問題などの原因の一つとなっている。[2-4]

そこで、以下に窒素に関する環境問題について述べる。

### 1.5.2.1 窒素の循環

窒素の循環は大きく2つの過程に分けられる。すなわち、(1)植物や植物プランクトンの働きによって大気中の窒素を固定する窒素固定、(2)生物の働きによる脱窒素及び化石燃料等の燃焼等に伴って生じる各種の窒素酸化物の大気環境中への放出が挙げられる。

特に、(1)の過程における近年の人間活動に由来する肥料の施用や(2)の過程における化石燃料等の燃焼に伴う窒素循環量が急増している現状を考えると、これらの削減対策に繋がるモニタリングは重要である。

そこで、次項では、窒素の循環とそのモニタリング法について述べる。

### 1.5.2.2 窒素の循環に関する環境問題とそのモニタリング

大気中に放出された窒素酸化物は、硫黄酸化物とともに、雲粒などに取り込まれ、最終的には、強い酸性を示す降雨（湿性沈着物）及び粒子状物質やエアロゾル等の乾性沈着物として降下し、これらは、酸性雨の原因物質となっている。

また、自然林地の地下水中の硝酸性窒素濃度は相対的に低い値（約 5mg/l）であるが、高濃度の場合には、過剰な施肥、畜産排水や生活排水の土壌浸透処理など人間活動に起因することが考えられる。たとえば、農地などに施用された窒素は、生物学的に酸化されて様々な形態の無機窒素化合物（ $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ）として地中や水中に存在し、地下水汚濁の問題や湖沼、内湾といった閉鎖性水域等における赤潮やアオコ等の富栄養化などの原因物質となっている。

そこで、本研究では、富栄養化において重要な役割を演じる無機態窒素（ $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ）の化学計測を可能にする IC について研究し、その結果は第 2 章及び第 4 章において述べられる。

### 1.5.3 リン (P)

リンは、炭素、窒素、酸素等と同様に、生物の主要な構成元素である。すなわち、生体内では、遺伝情報に係わる DNA や RNA 等のポリリン酸エステル鎖として存在するほか、生体エネルギー代謝に欠かせない ATP、ADP、AMP 等や細胞膜の主要な構成物質であるリン脂質など、重要な働きを担う生体物質として存在している。また、脊椎動物ではリン酸カルシウムが骨格の主要構成要素としての役割も持つことから、あらゆる生物にとっての必須元素であり、生物活動を支える非常に重要な物質でもある。

リンは、農業におけるカリウム、窒素などと共に肥料の主要成分であり、化学肥料の原料として使われるものが用途としては最も大きな割合を占める。

また、リン酸は金属の表面加工や工業用触媒に用いられるほか、食品添加物、農薬、殺虫剤、洗剤としての利用も多く、そのため環境中に放出されるリンの濃度が増大し、赤潮などの富栄養化の原因となっている。[2-4]

そこで、以下にリンの循環及びリンに係わる環境問題について述べる。

#### 1.5.3.1 リンの循環

リンの循環は大きく 2 つの過程に分けられる。すなわち、(1) 陸上からの海中への流入と低泥への沈降及び (2) 海水中のプランクトン、鳥や魚等の海洋動植物を介した地上への輸送が挙げられる。

特に (1) の過程における、近年の人間活動に由来する家庭排水、産業排水、農業排水には多量のリンが含まれ、その放出が急増している。

そこで、次項では、リンの循環（移動）に関する環境問題について述べる。

### 1.5.3.2 リンの循環に関する環境問題とそのモニタリング

環境中に放出された過剰なリンによって富栄養化が進行した水域は、肥料分や栄養塩が豊富に存在する。そのため、日光の当たる水面付近では光合成に伴う一次生産が増大し、特定の植物プランクトンが急激に増殖し、それを捕食する動物性のプランクトンも増殖し、赤潮やアオコの異常増殖に繋がる。

また、光合成が停止する夜間は、生物の呼吸による酸素消費量の増大により異常増殖したプランクトンの群集が死滅し、これが沈降した水底では有機物の酸化的分解が進行し、急激な溶存酸素量の低下による貧酸素水塊が形成される。夜間の水温低下に基づく水温躍層の形成により、有機物の生物学的酸化分解が停滞してヘドロが堆積し、結果的に嫌気性微生物が優占して生物学的還元が優先して悪臭（アンモニアや硫化水素の発生）の原因となる。この水塊は、周囲の水が混和することにより、魚介類に酸欠被害をもたらすことから近年大きな水環境問題となっている。

そこで、本研究では、富栄養化の原因物質であるリン酸イオン及び水環境に存在する主要な土壌成分であるケイ酸イオン（赤潮やアオコを形成する植物プランクトンの構成物質）の高感度な同時計測を可能にする IC を用いる水質モニタリング法について研究し、その成果は第 4 章において述べられる。

### 1.5.4 硫黄 (S)

硫黄は、炭素、窒素、酸素等と同様に、生物の主要構成元素であり、生体内では、システインやメチオニン等のアミノ酸として存在するほか、システイン残基の間にジスルフィド結合 (S-S結合) として、蛋白質の高次構造（三次構造・四次構造）を形成・維持する上で欠かせない重要な働きを担う化合物中に存在している。

環境中では、硫黄の多くは岩石中に硫酸塩 ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$  など), 黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ), 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の形態で存在し、一方、海水中では硫酸イオンとして、大気中では  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  などとして存在する。一般に、硫黄は様々な酸価数の硫黄酸化物として存在し、環境条件によって様々な形態で存在することが知られている。[2-4]

そこで、以下に硫黄の循環及び硫黄に係わる環境問題について述べる。

#### 1.5.4.1 硫黄の循環

硫黄の循環は、大きく2つの過程に分けらる。すなわち、(1) 植物による硫酸塩から硫化物への還元、(2) 植物から放出された硫化物の好機条件下における遊離酸素との接触による酸化及び化石燃料等の燃焼等に伴って生じる硫黄酸化物の発生が挙げられる。

特に (2) の過程において、発展途上国の産業活動に由来する化石燃料の消費によって硫黄酸化物が環境中に放出され、その循環量が増加していることを考えると、そのモニタリングは非常に重要である。[2, 4, 12, 13]

そこで、次項では、硫黄の循環に関する環境問題とそのモニタリング法について述べる。

#### 1.5.4.2 硫黄の循環に関する環境問題とそのモニタリング

大気中に放出された硫黄酸化物は、窒素酸化物とともに、雲粒などに取り込まれ、最終的には、強い酸性を示す降雨又は乾いた粒子状物質として降下する、酸性雨の原因物質となっている。

また、湖沼の酸性化による魚類の生育への被害、土壌の酸性化による有害なアルミニウムや重金属イオンの溶出と植物への被害、溶出した金属イオン（特にアルミニウムイオン）の河川への流入による水系の動物への被害、銅像や歴史的建造物等の文化財や鉄筋コンクリート構造の建物、橋梁などに用いられる鉄筋の腐食を進行させるなどの被害を与え、近年大きな問題となっている。

そこで本研究では、酸性雨の原因物質である硫酸イオンのモニタリングは非常に重要な課題であることから、本研究では、第2章において硫酸イオンの分離定量のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC の開発を行った。

### 1.6 公定分析法と IC の優位性

このように、水循環に伴う炭素、窒素、リン及び硫黄等の主要な元素から形成される種々な水質汚濁成分の測定のために、様々な水質モニタリング技術が公定法（EPA Standard methods, JIS, ISO 法等）として公認されており、例えば、JIS 法における化学分析方法、ガスクロマトグラフ分析方法、吸光光度分析方法、発光分光分析方法、赤外分光分析方法、原子吸光分析方法、イオン電極測定方法、ガスクロマトグラフィー質量分析方法、高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフ分析、電気伝導率測定方法、高周波プラズマ質量分析、近赤外分光分析、分取液体クロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー質量分析などが知られている。[14-17]

これらの水質モニタリング技術の中で、様々な環境水試料中に含まれるイオン種の高感度な同時分離定量を可能にするイオンクロマトグラフィー（Ion Chromatography: IC）は、上述した水循環における炭素、窒素、リン及び硫黄から形成されるイオンや人間活動に由来する生活・農業・工業排水等に含まれる種々なイオン性の水質汚濁成分をモニタリングする方法として非常に優れた化学計測法である。[18-23]

そこで、本研究では、様々な水質分析法のうち、IC の有する様々なイオン種の同時分離計測能に着目し、水質モニタリング用 IC の方法論の開発と様々な環境水への応用に関する研究をおこなった。

そこで、以下の項では、IC の歴史とその基本構成及び特徴等について述べる。

### 1.7 イオンクロマトグラフィーの歴史

本研究では、1975年にSmallらによって開発され、環境水、排水処理工程の水質管理や製造工程の品質管理等にとって有用な水質モニタリング法として、国内外で広く公認されているICを用いた。ICは、米国特許に基づいてDionex社によりIon Chromatograph™として独占的に製品化され、米国環境省による支援もあって、現在、国内外における様々な公定分析法に採用され、世界的に広く適用されている。このような背景から、初期のICは、「低交換容量のイオン交換樹脂分離カラムと溶離液中の電解質成分を弱電解質成分に変換するサプレッサーを用いて陰イオンをその酸に、一方、陽イオンをその水酸化物に各々変換し、導電率（電気伝導度）を検出することを特徴としたイオン交換クロマトグラフィー」として定義されていた。しかしながら、その後さまざまなイオン種の同時定量を可能にする分離法（イオン排除、イオン対、静電作用など）や検出法（紫外吸光（UV）法、発光法、電気化学法、質量分析法など）が導入された結果、現在ではFritzらによる定義「イオン成分の同時分離計測を可能とする自動化されたHPLC」が広く受け入れられている。[18-23]

## 1.8 イオンクロマトグラフィーの基本構成

ここでは、IC装置の基本構成について簡単に述べる。

イオン種を定量するための分析装置を、イオンクロマトグラフ™と呼び、水系溶離液中に存在する種々なイオン種をカラムで分離し、検出するため機能を有する。イオンを分離するための溶離液を分離カラム内に安定送液することで、試料中のイオン種をイオン交換分離し、導電率検出することから、高速液体クロマトグラフィー（High performance Liquid Chromatography: HPLC）と装置構成は基本的に同じである。ただし、ICは、HPLCと異なり「サプレッサー」と呼ばれる溶離液導電率の低減と試料導電率の増大を同時に行うための機能が必要とされることに特徴がある。一般的に、このICシステムをサプレッサー型ICと呼び、それを有しないIC（ノンサプレッサー型IC）と区別される。

以下にICの基本的な構成要素である溶離液、送液ポンプ、試料注入器、カラムオープン、分離カラム、サプレッサー、検出器及びデータ処理装置をFig. 1-2に示し、その役割と水質モニタリングへの適応に当たって留意すべき点を以下に示す。

### 1.8.1 送液ポンプ

送液ポンプは、溶離液を分離カラムに一定流量で通液するために用いられる。送液量が変化すると、クロマトグラム上のピーク溶出位置が変化するため、誤同定の原因となる。溶離液の送液では、脈流の少ない安定した送液を行うため、圧力検出器を備えたプランジャーポンプを2個、直列もしくは並列に接続し、一定圧に自動制御して送液するシステムが一般的である。また、ICはHPLCと異なり、強酸や強アルカリ等の種々な組成の溶離液が用いられるため、ポンプ内部の接液部の材質としては腐食しない耐薬品性の金属（Stainless steel: SUS）や樹脂（polyetheretherketone: PEEK）及びセラミックス製が用いられ

ている。

本研究では、酸性の溶離液を用いるため、耐食性を考慮してポンプ内部の接液部や配管に PEEK のものを用いた。

### 1.8.2 試料注入器

試料注入部は、試料を高圧下で分離カラムの直前に注入するためのもので、通常、サンプルループを備えた 6 方弁方式のものが使用される。試料注入量は、サンプルループの容積に依存し、通常は 0.1 mL が注入される。

そこで、本研究では、環境中において低濃度で存在するイオン種の高感度検出を可能にするために、試料導入量を 30~200  $\mu\text{L}$  に変化させて用いた。

### 1.8.3 カラムオープン

カラムオープンは、カラムを装着するためのものであり、カラムを一定の温度に保つ温度調節機能を持っている。IC では、イオンの分離過程を再現性よく進行させるために、室温よりも 10°C 程度高い温度に設定される。これは、イオン交換分離の安定性と後段の導電率検出器のノイズの低減 (0.5%/°C) を意図したものである。

本研究では、第 2 章から 5 章における陰イオン及び陽イオンの分離を最適化するために、IC 装置内のカラムオープンの温度を  $40 \pm 0.01^\circ\text{C}$  とした。

### 1.8.4 サプレッサー

DIONEX 製の IC に多くみられるサプレッサー型 IC の特徴であるサプレッサーの役割は、陰イオンの IC において、分離カラムからの溶離液イオンと試料陰イオンを共にイオン交換により各々の酸に変換する機能を持つポストカラムリアクターである。すなわち、溶離液 (水酸化リチウム) を水に変換し、一方、試料陰イオン (例えば、塩化物イオン) を塩酸に陽イオン交換する機能を有する。これにより、溶離液の導電率の低減化と試料陰イオンの導電率の増大化を同時に図ることにできる機能を有する。

このような斬新なポストカラムリアクターを用いる利点は、用いる溶離液の種類が限定されるという欠点を引き起こすことから、本研究では、分離条件 (溶離液や分離カラム) の選択が容易なノンサプレッサー型 IC を用いる水質モニタリング法について検討している。

### 1.8.5 分離カラム

IC に用いられる分離カラムは、基本的に HPLC に用いられている分離カラムと同じである。しかしながら、イオン、主に無機イオンを選択的に分離し、高感度に検出するために、IC 独自の技術が用いられている。IC では測定対象イオンと分離剤間における静電的な相互作用を用いて分離が行われる。主に用いられる分離モードはイオン交換モードである。ま

た、静電的な排除（排斥）機構を利用したイオン排除モードも有機酸などの分離に用いられる。その他、イオン対モードや静電作用を利用した分離も行われている。

そこで以下に、これらの分離モードとそれに用いる一般的な樹脂の特徴について述べる。

#### 1.8.5.1 イオン交換分離に用いる樹脂

イオン交換を利用した IC においては、カルボキシル基やスルホ基などの酸性基を有する陽イオン交換樹脂もしくは、アミノ基、イミノ基、アンモニウム基などの塩基性基を有する陰イオン交換樹脂が使用される。

イオン交換樹脂は表面に正または負の電荷を有しており、静電的な親和力によってイオン交換樹脂と異符号の電荷をもつ対イオンを引き付ける性質を持っている。この機構を利用することで、電気的相互作用の強さの違いによって陰イオンもしくは陽イオンを分離することが可能である。

本研究では、イオン交換分離の特徴を生かし、第 3 章における研究ではシリカゲルをマトリックスとするスルホ基を有する陽イオン交換体による陽イオン交換作用を用いて環境科学分野で最も重要なイオン種であり、従来から困難であった水素イオンの分離に関する検討を行った。

#### 1.8.5.2 イオン排除分離に用いる樹脂

イオン排除を利用した IC においては、イオン交換分離と同様に、カルボキシル基とスルホ基などの酸性基を有する陽イオン交換樹脂もしくは、アミノ基、イミノ基、アンモニウム基などの塩基性基を有する陰イオン交換樹脂が使用される。陽イオンと陰イオンのイオン排除型 IC に分類して説明する

イオン交換樹脂は静電的な親和力によってイオン交換樹脂と異符号の電荷をもつ対イオンを引き付けるが、同符号の電荷をもつイオンを静電的に排除する性質を持っている。この機構を利用することで、イオン交換樹脂のイオン性官能基と同符号のイオンを分離することが可能である。排除の度合いは、対象イオンのもつ電荷の大きさに依存し、有機酸及び無機弱酸の酸解離定数 ( $pK_a$ ) と保持容量の間には直線関係が成立する。

同様に、このイオン排除作用は、陽イオンのイオン排除作用にも適用でき、強塩基の陽イオンから弱塩基の陽イオン（アンモニウムイオン、アミン類等）を分離することが可能である。

そこで、本研究では、このようなイオン排除分離の特徴を生かし、第 4 章における研究ではカルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂のイオン排除作用による炭酸水素イオンの分離計測、硝酸と亜硝酸イオンの同時分離計測に加え、弱塩基性のアミノ基を有する陰イオン交換樹脂のイオン排除作用を用いるアンモニウムイオンの分離に関する検討を行っている。

### 1.8.5.3 イオン排除/陽イオン交換分離に用いる樹脂

陰イオンのイオン排除と陽イオンの陽イオン交換を利用した IC においては、溶離液中の水素イオンの増大 (pH の低下) により、カルボキシル基の解離が抑制されて非イオン交換樹脂状態となることから、硫酸や塩化物のような陰イオンでも樹脂相中に浸透できるので、これらの相互分離が可能となる。一方、陰イオンの対イオン (吸着された陽イオン) は、溶離液中の水素イオンにより陽イオン交換的に溶出され、その親和性の違い (価数、イオン半径、疎水性の違い等) に基づいて相互分離される。すなわち、1 本の弱酸性陽イオン交換分離カラムと錯形成能を有する弱酸 (酒石酸) あるいは強酸 (スルホサリチル酸) の溶離液を用いた時、イオン排除による陰イオンの分離と陽イオン交換による陽イオンの分離が同時に進行することを利用した IC である。

そこで、イオン排除/陽イオン交換分離の特徴を生かし、イオンバランスに基づいた環境水の水質科学や環境科学の面から、第 2 章における研究ではカルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂によるイオン排除/陽イオン交換作用を用いた種々な陰イオン類 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 及び陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) の分離科学に関する検討を行った。

### 1.8.5.4 静電分離に用いる樹脂

静電作用を利用した IC においては、オクタデシルシリカ (ODS) 等の逆相系充填剤に陽電荷と陰電荷を同一分子内の隣り合わない位置にもつ両性化合物 (3-[(3-cholamidopropyl)dimethylammonio]propanesulfonate : CHAPS など) を物理的にコーティングした充填剤が用いられる。

また、分子内に陰・陽の電荷を有する両性化合物を化学的に結合した固定相も使用することができる。

この分離機構を用いることにより、試料イオンは同符号の電荷による斥力を、一方、異符号の電荷による引力を同時に受けることから、固定相に弱い力で保持され、溶離液として水を用いることが可能な斬新かつ新規な次世代の IC と言えるものである。

本研究では、この静電分離の特徴を生かし、第 5 章における研究では ODS カラムにカルボキシル基及び第 4 級アンモニウム基を有する両性化合物であるカルボキシベタインを物理修飾した樹脂による静電作用を用いた種々な陰イオン類 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) の分離に関する検討を行った。

## 1.8.6 検出器

ここでは、IC の代表的な検出法である電気伝導度法及び紫外・可視吸光度検出法について簡単に述べる。

### 1.8.6.1 電気伝導度検出法

ICにおいて汎用される電気伝導度検出器は、イオン種の濃度を電気伝導度として計測するためのものである。この検出器は、温度変化に対する影響が大きいものの、安価で安定性があり、高感度であるという特長を有する。このことから、本研究の趣旨（汎用性、安定性、低価格、高感度等）を考慮し、第2章における陰及び陽イオンのIC、第3章における酸度及びアルカリ度のIC及び第5章における陰イオンのICにおける検出には電気伝導度検出法が用いられている。

加えて、第5章の陰イオンの静電型ICにおいては、分析対象イオンをイオン対として分離するという特徴を生かし、その対陽イオンをイオン等量電気伝導度の最も高いH<sup>+</sup>型に変換する検出法（導電率増大法）についても検討している。

### 1.8.6.2 紫外・可視吸光度検出法

紫外・可視吸光度検出法は、HPLCで最も普及している検出器であり、様々な分野に適応されている。この検出器は、汎用性が高く、安定、低価格、高感度検出が可能であり、ICへの適応も可能な検出器である。本研究においては、富栄養化に係わる無機態窒素のイオン種（硝酸及び亜硝酸イオン）やリン酸及びケイ酸イオンを各々選択的に紫外吸光検出（210 nm）もしくは可視吸光検出（700 nm）するために、紫外・可視吸光度検出法を適応した。

### 1.8.7 溶離液

イオン種の分離は、後述の分離カラム内のイオン交換体と溶離液との相互作用により行われる。この相互作用には、分離カラムのイオン交換基と溶離液中に存在するイオン種及び試料イオンが競合しているため、溶離液の濃度を調整することにより、試料イオンの溶出時間を制御することが可能である。

そこで、第2章で述べる研究では、一般的な陰イオン及び陽イオンの同時分離型ICを用いる水質モニタリング法の開発において、イオン排除による陰イオンの分離と陽イオン交換による陽イオンの分離を適正化するために最適な溶離液の種類とその濃度の条件について検討した。

第3章で述べる研究では、酸度（水素イオン）もしくはアルカリ度（炭酸水素イオン）の陽イオン交換型ICを用いる水質モニタリング法の開発において、陽イオン交換による酸度もしくは中和反応を伴う陽イオン交換によるアルカリ度の分離を適正化するために最適な溶離液の種類とその濃度の条件について検討した。

第4章で述べる研究では、イオン性の栄養塩類（アンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン）のイオン排除型ICを用いる水質モニタリング法の開発において、イオン排除作用によるイオン性栄養塩類の分離を適

正化するために、水のみを溶離液に用いる方法について検討した。

第5章で述べる研究では、種々な陰イオン類の静電型 IC を用いる水質モニタリング法の開発において、水のみを溶離液に用いる方法について検討した。

### 1.9 従来のイオンクロマトグラフィーにおける問題点

従来の IC システムを水質モニタリングに適応するには、一般的に高価で多種類の分離カラム類や種々な組成の溶離液を必要とすることから、様々な特性を有する陰及び陽イオンの分離計測のために多数の IC 装置を必要とする。

最も広く普及している DIONEX 製の導電率検出サプレッサー型 IC には、水から水酸化リチウム溶離液を電気化学的に生成する溶離液ジェネレーターや分離カラム内での陰イオン交換による陰イオンの分離後、水酸化リチウム溶離液を水に電気化学的に変換するサプレッサーが各々設置されており、最終的に水溶離液に変換することで試料イオン種の高感度化を図っている。

しかしながら、これらの装置は非常に高価かつ単独入手が困難であることに加え、最大の問題点は、陰イオンと陽イオンが同時分離できないということにある。これは、各種 IC を用いる水質モニタリングにおける極めて大きな解決すべき問題点である。

そこで、本研究では Fig. 1-2 に示す IC の中で、分離条件（溶離液や分離カラムなど）の選択の幅が広く、溶離液ジェネレーターやサプレッサーを必要としない安価で簡便なノンサプレッサー型の IC 装置を用い、以下に示す目的に従って水質モニタリング用 IC の開発を行った。

### 1.10 本研究の目的

本研究の表題である「簡便な水質モニタリング法」とは、先進国だけでなく、社会基盤が未成熟な開発途上国においても適応可能な IC を用いる水質モニタリング法の確立である。

本研究では、上述の観点から、環境水の水質モニタリングとその評価により環境管理能力の向上に資するために、イオン交換体の有する様々な分離機能（イオン交換作用、イオン排除作用、イオン排除/陽イオン交換作用及び静電作用など）を単独あるいは複合的に利用したノンサプレッサー型の IC の開発を行った。また、それらの IC 法を用いた環境水中の①主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )、②主要陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )、③酸度 ( $\text{H}^+$ )、④アルカリ度 ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ )、⑤栄養塩（リン酸、ケイ酸、イオン性無機態窒素）のモニタリングへの有用性の実証を目的としている。

これらの IC を用いる水質モニタリング法の有用性の実証においては、全陰イオン当量濃度と全陽イオン当量濃度の間のイオンバランスに着目した水質評価法を導入した。

イオンバランスとは、以下に示す式に基づいて全陰イオン濃度と全陽イオン濃度から計

算され、一般的な環境水中ではその値は一定の値を示すことから、環境中に含まれるイオン種の測定が適切に行われているかを評価する上で非常に重要な指標である。

$$\text{イオンバランス} = ([\text{陰イオンの総量}]/[\text{陽イオンの総量}]) \approx \text{一定}$$

そこで、本研究では、これらの目的を達成するために、以下のアプローチで研究を進めた。

### 1.11 目的達成のためのアプローチ

上述のイオンバランス理論を満足する水質モニタリング法として、以下の IC の開発研究を行った。

①主要陰イオン及び陽イオンの同時分離計測を可能にする IC の開発においては、田中らが開発した導電率検出イオン排除/陽イオン交換型 IC（以下、Ion-exclusion/ cation-exchange chromatography: IEC/CEC）に着目し、水質モニタリングにとって重要な陰及び陽イオンを簡便、迅速かつ高感度にモニタリングするための溶離液組成及び濃度の最適化について検討し、中小河川水への適応性について種々検討した。

②酸度及びアルカリ度の分離定量を可能にする IC の開発においては、古月及び後藤・田中らが開発した導電率検出陽イオン交換型 IC に着目し、水質モニタリングにとって重要な酸度（水素イオン）及びアルカリ度（炭酸水素イオン）を、従来の pH ガラス電極法や滴定法（公定分析法）に代わり得る簡便な水質モニタリング法として、酸性の塩化リチウム溶離液とスルホ基を有する陽イオン界面活性剤により表面修飾されたシリカ-ODS カラムを用いる導電率検出陽イオン交換型 IC について溶離液組成、pH などの最適化について検討し、酸性河川水、酸性雨水、酸性及びアルカリ性の温泉水などへの適応性について種々検討した。

③リン酸及びケイ酸、イオン性無機態窒素（アンモニウムイオン、硝酸及び亜硝酸）及び炭酸水素イオンの分離定量を可能にする IC の開発においては、リン酸及びケイ酸に関しては、中谷、森及び田中らが開発した可視吸光検出イオン排除型 IC、硝酸及び亜硝酸に関しては、田中らが開発した紫外吸光検出イオン排除型 IC、アンモニウムイオンに関しては、田中らが開発した導電率検出イオン排除型 IC、炭酸水素イオンに関しては、田中らが開発した導電率検出イオン排除型 IC に各々着目し、それらの IC が共通的な溶離液として水を用いる特徴を生かし、3 つのカラム切り替えバルブを用いて接続し、イオン性栄養塩類の逐次分離計測を可能にする IC システムの開発を行い、環境試料への適応性について種々検

討した。

④溶離液として水のみを用いる IC は、理想的(究極的)な水質モニタリング法であると考え、溶離液に水のみを用いる陰イオンの分離定量を可能にする IC の開発を行った。

この研究においては、古月、竹内及び田中らが開発した導電率検出静電型 IC に着目し、溶離液に水を用いる先端的な主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) の分離定量のための両性化合物が物理修飾された ODS-シリカカラムを用いる導電率検出静電型イオンクロマトグラフィーとその感度増大法について検討された。

## 1.12 本研究の意義

本研究において開発した IC は、水質評価を行う上でイオンバランス理論に基づいて測定されるべきイオン種が計測可能であり、従来、何台もの IC 装置・システムを必要とする分析項目を3種類の IC システムで可能にする革新的な方法であり、先進国における様々な分野への適応だけでなく、水環境汚染の著しく、社会基盤が未成熟な発展途上国の国情に合った非常に有用な水質モニタリング法である。

測定可能なイオン種のうち、酸度、アルカリ度、硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの測定によって、酸性雨及びその酸性物質に関する評価を可能にした。

また、無機イオン性栄養塩類の測定によって、水環境における富栄養化の進行状況の評価を可能にした。

次に、究極の IC 法として開発された静電型 IC は、溶離液として水のみを用いるため、従来のような溶離液作成といった煩雑な操作を必要とせず、検出の高感度化のために使用されるサブレッサーを必要としない IC システムを完成させた。

そのため、サブレッサー型 IC におけるもっとも大きな問題点である濃度領域によって非解離状態の酸及び塩基の正確な検出が困難という欠点についても、静電型 IC を用いることにより検出可能であり、本研究による各種の IC は、簡便で高感度かつ高分解能な陰及び陽イオンの同時分離計測を可能にするとともに、様々な環境水の水質評価を可能にし、国内における適応だけでなく、開発途上国への適応を可能にする先端的な水質モニタリング法であることが明らかとなった。

以上のことから、斬新な分離機構と検出システムから構成される各種 IC の開発とその水質モニタリングへの応用に関する研究の成果は、先進国だけでなく、社会基盤の乏しい発展途上国における様々な環境水の水質モニタリングや製造工程管理などに適応可能な極めて有意義な方法である。

そこで、以下に本研論文の構成を述べる。

### 1.13 論文構成

本研究の目的を達成するために、Fig. 1-3 に示すスキームから構成される。

第 1 章の目的は、簡便な水質モニタリングを可能にする各種の IC の有用性をこれまでの先行研究例から明らかにすることにある。

第 2 章の目的は、IC の有する同時分離計測能に着目し、環境水中の主要な陰及び陽イオンの同時分離計測のための導電率検出イオン排除/陽イオン交換型 IC を開発することにある。

第 3 章では酸度及びアルカリ度の分離測能のための導電率検出陽イオン交換型 IC を開発することにある。

第 4 章では無機イオン性栄養塩類の逐次分離測能のための吸光検出イオン排除型 IC を開発することにある。

第 5 章では現在の IC の主流となっているサプレッサー型 IC が溶離液ジェネレーターと溶離液サプレッサーを経由して、分離と導電率検出を行うシステム（水に始まって水に終わる分離システム）に着目し、水だけを溶離液に用いる究極的な IC 分離システムを開発することにある。

第 6 章では第 2, 3, 4 章で述べた研究において開発された各種 IC を用いる国内外の環境水の水質評価への応用とその有用性を実証することにある。

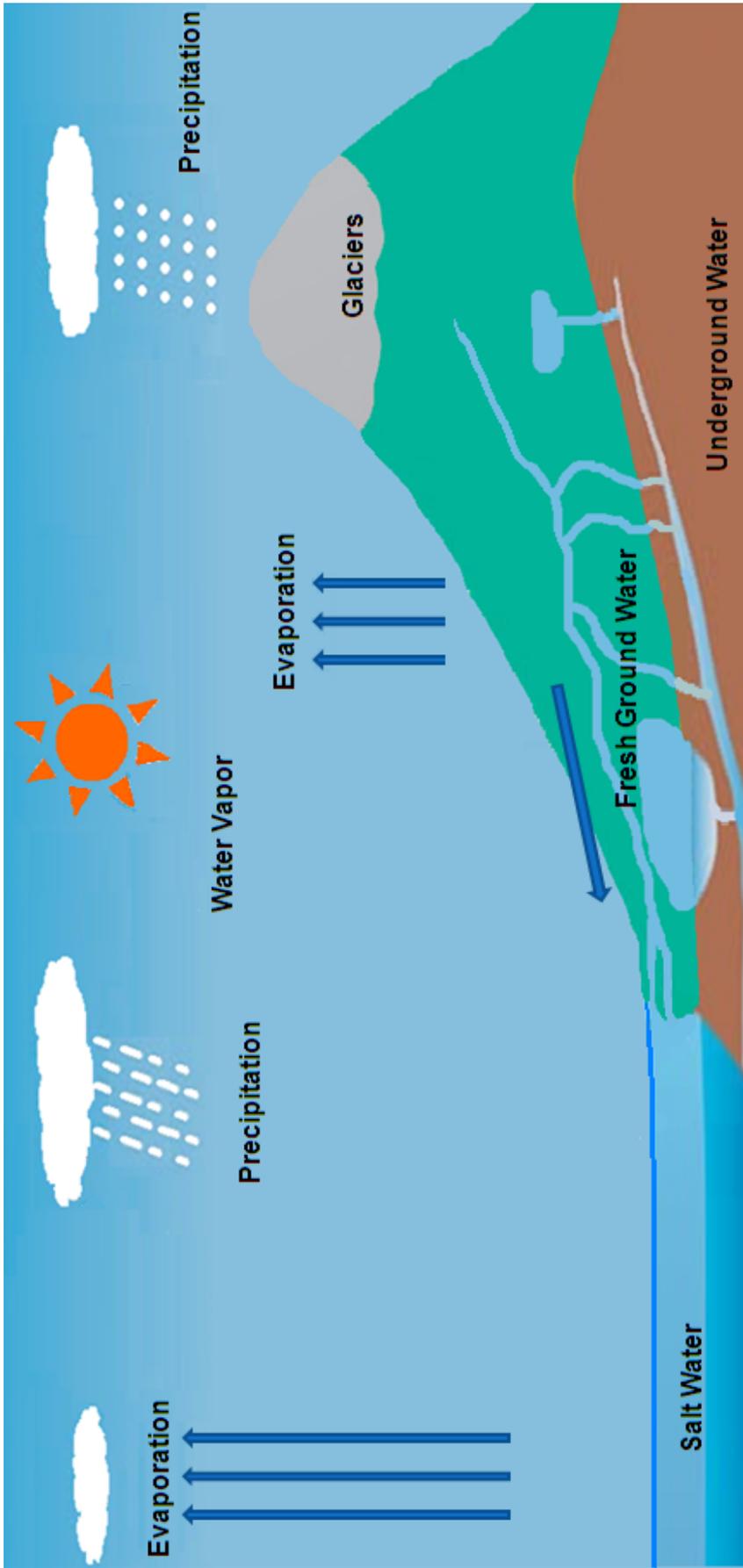


Fig. 1-1. The hydrologic cycle showing important processes and transfer of water in earth system.

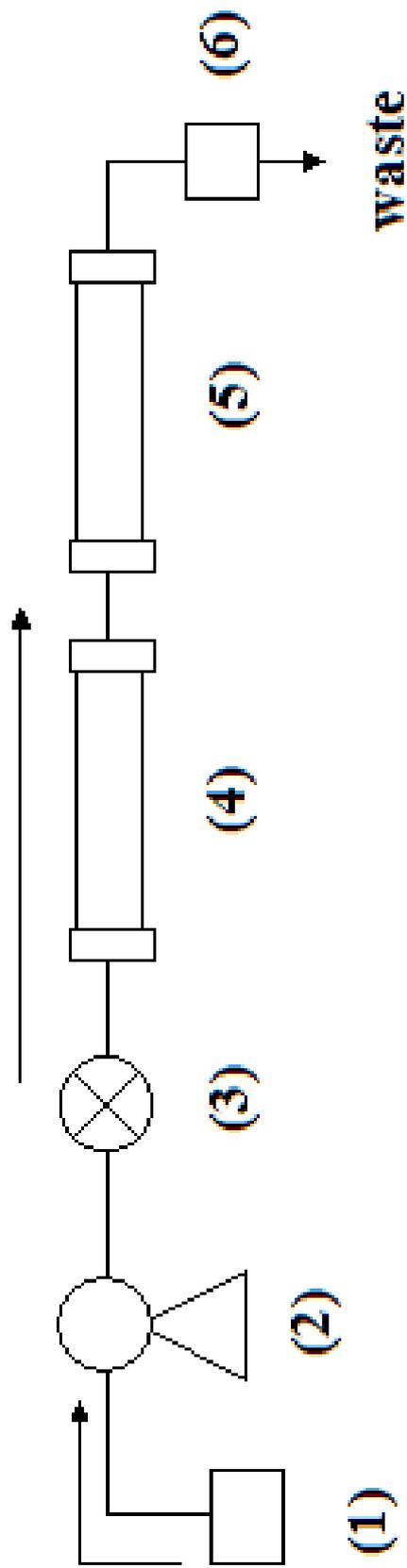


Fig. 1-2 Schematic diagram of ion chromatography (IC) system

- (a) Suppressed ion chromatography : (1)-(3)→(4)+(5)→(6)
- (b) Non-suppressed ion chromatography : (1)-(3)→(4)→(6)
- (c) Ion-exclusion chromatography : (1)-(3)→(5)→(6)

- (1) Eluent
- (2) Pump
- (3) Sample injector
- (4) Ion-exchange Separation column
- (5) Ion-exchange Suppressor column
- (6) Conductimetric detector

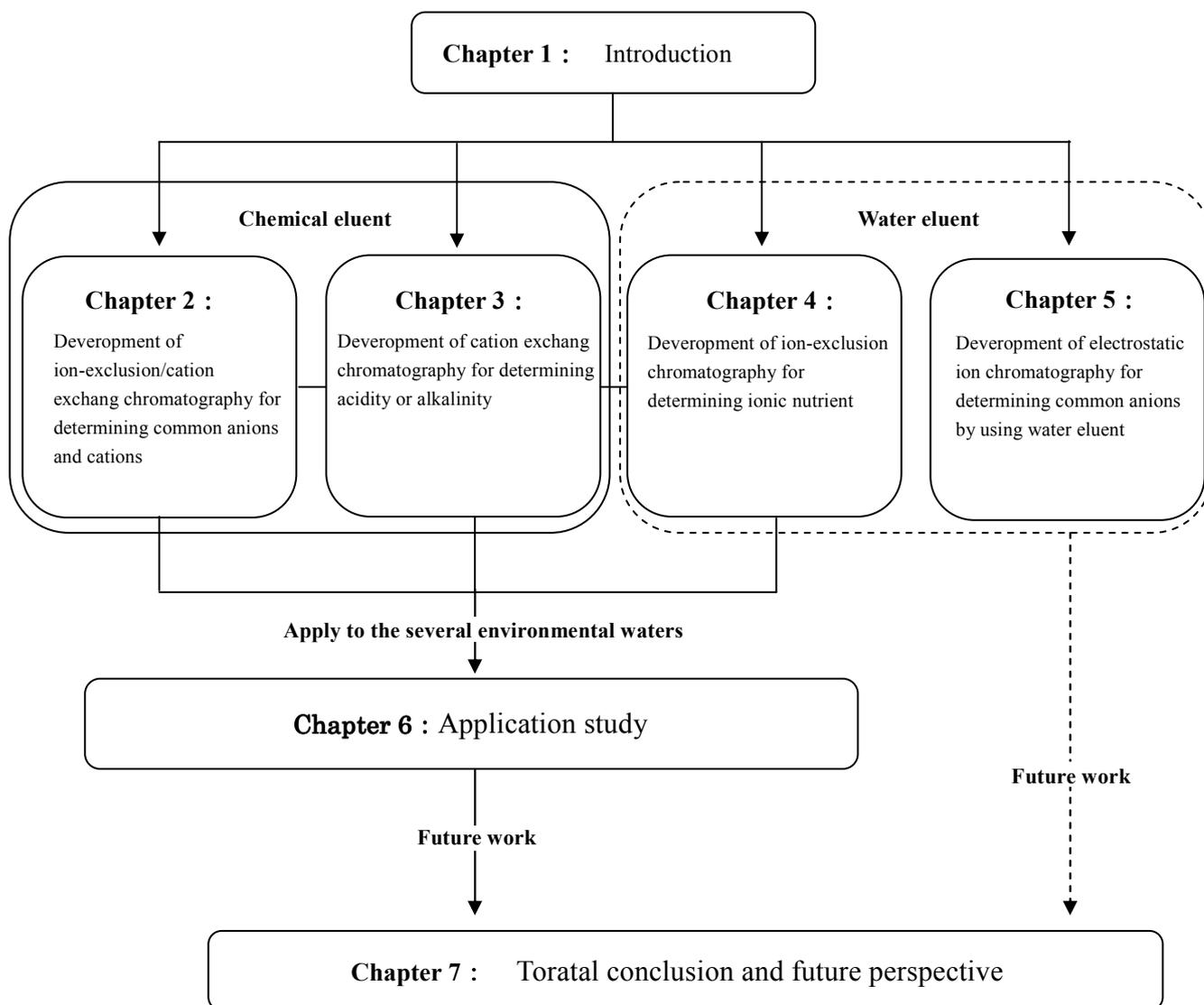


Fig. 1-3 Structure of this study and relationship of each chapter

## 第2章 陰及び陽イオンの同時定量のためのイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用

### 2.1 緒言

1.10で述べたように、環境水の水質評価を行う上で、環境中に多量に存在する①主要陰イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )及び②主要陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )の測定はイオンバランスの観点からも非常に重要な項目である。

そこで、本研究では、田中らが様々な環境水の水質を総合的に評価するモニタリング法として開発した主要な陰イオンと陽イオンを同時に分離計測できる導電率検出イオン排除/陽イオン交換型IC（以下、Ion-exclusion/ cation-exchange chromatography: IEC/CEC）に着目した。[24]

この方法は、1本の陽イオン交換樹脂カラムと親水性の弱酸あるいは疎水性の強酸を溶離液として用い、イオン排除作用による陰イオンの分離と陽イオン交換作用による陽イオンの分離を1回の試料注入で同時に行い、サプレッサーを用いることなく導電率検出する多成分同時分離計測システムであり、様々な分野における有用性が実証されている。

この方法による陰及び陽イオンの同時分離においては、酒石酸と18-crown-6からなる酸性の溶離液(pH=2.5-3.0)が用いられ、溶離液中の水素イオンにより弱酸性陽イオン交換樹脂中のカルボキシル基の解離を制御すると共に陰イオンの解離も同時に制御することにより、陰イオンがイオン排除作用に基づいて分離される。一方、陰イオンの対イオンである陽イオンは溶離液中の水素イオンと各陽イオン間の陽イオン交換作用に基づいて分離される。このように、IEC/CECにおいては、陽イオン交換樹脂中の固定水素イオン濃度（陽イオン交換容量に相当）とそれに影響を及ぼす溶離液の酸濃度が陰イオンのイオン排除分離と陽イオンの陽イオン交換分離の両方に対して重要な分離ファクターであることを示した。すなわち、(1) イオン交換容量、(2) 溶離液の種類、(3) 溶離液の濃度（pH）が重要な分離ファクターであった。

本研究では、現在市販され入手可能なIEC/CEC用分離カラム（東ソー製 TSKgel Super IC-A/C、粒子径:3  $\mu\text{m}$ 、陽イオン交換容量: 0.2 meq/mL）を用い、水質モニタリングにとって重要な陰及び陽イオンを簡便、迅速かつ高感度にモニタリングするための溶離液組成及び濃度の最適化について検討し、中小河川水への適応性について種々検討した。

その結果、親水性の弱酸の陰イオンと疎水性の強酸の陰イオンを高分解能で分離できるコハク酸、陽イオン、特に2価陽イオンを短時間で分離できる酒石酸及び1価陽イオンの相互分離を可能にする18-crown-6からなる混合溶離液を用いることにより、中小河川水中の陰及び陽イオンの同時分離計測に適用できることが分かったので報告する。

### 2.2 実験

### 2.2.1 IC 装置, 分離カラム及び試薬

IC 装置として東ソー製 IC-2001 を用い, 得られたデータの解析・管理は, 専用のワークステーション (東ソー製 IC-WS) により行った. 試料注入量は 30  $\mu$ L, カラム温度は 40°C とし, 溶離液流量は 0.6 mL/min とした.

分離カラムとして東ソー製のポリメタクリレートマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を充填した TSKgel Super IC-A/C (カラム長さ:150 mm, 内径:6.0 mm)を用いた. また, 分離カラムの劣化を防ぐために, 同じ樹脂を充填したガードカラム(カラム長さ:20 mm, 内径:4.6 mm)を用いた.

溶離液として, 和光製特級のコハク酸, 酒石酸及び 18-crown-6 を用いた.

陰及び陽イオンの標準水溶液として和光製特級品の硫酸マグネシウム, 塩化カルシウム, 硝酸アンモニウム, ヨウ化カリウム及びフッ化ナトリウムを用い, それぞれ 0.1 M とした, またギ酸は 0.5 M, 酢酸は 1.0 M 水溶液とし, 目的に応じて適宜希釈して使用した.

### 2.2.2 河川水試料及び下水処理水試料

実際試料として適用した河川水 (黒瀬川: 広島県 2 級河川) 及び東広島市の下水処理場からの処理水を用いた. 実際試料は, 採水後, 孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE, Advantec 製)によりろ過し, 6°Cで冷蔵保存した.

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 陰及び陽イオンの同時分離計測条件の最適化

本研究では, 田中らによる IEC/CEC の研究結果を踏まえ, 簡便性, 同時分離定量性, 分離時間, 分離能等の観点から, コハク酸, 酒石酸及び 18-crown-6 からなる混合溶離液を用いて陰及び陽イオンの同時分離の最適化について種々検討した.

#### 2.3.1.1 溶離液中のコハク酸濃度の影響

まず, IEC/CEC による陰及び陽イオン, 特に陰イオンの高分解能分離を可能にするために, 溶離液としてコハク酸のみを用い, その最適濃度について検討した.  $pK_{a1}$  が比較的大きなコハク酸 ( $pK_{a1} = 4.00$ ) は, 他の有機酸に比べてバックグラウンド導電率を低くすることができ, 陰イオン, 特に弱酸の陰イオンに対する解離抑制効果が小さく, 導電率検出感度を高くすることができる. また, コハク酸の溶離液ディップの出現時間は陰イオンのピーク群よりも遅く, 弱酸の陰イオンのイオン排除分離に対して妨害が少ない等, 陰イオンのイオン排除分離に対しては有用な溶離液である. [25]

そこで, 陰イオンと陽イオンの保持時間における溶離液中のコハク酸濃度の影響について検討した. その結果, Fig. 2-1 に示すように, 各陰イオンの保持時間は, コハク酸の濃度

の増大 (20-28 mM) によって少し増大した。これは、コハク酸濃度の増大による水素イオン濃度の増大により、イオン交換樹脂中のカルボキシル基の解離が抑制（イオン交換容量の減少）され、各陰イオンがDonnan膜平衡原理に基づいて樹脂相中に浸透した結果、各陰イオンの保持時間が増大したためである。他方、各陽イオンの保持時間は、コハク酸の濃度の増大 (20-28 mM) により大きく減少した。この減少は、コハク酸濃度の増大による水素イオン濃度の増大により、イオン交換樹脂中のカルボキシル基に対する各陽イオンの親和性が減少したためである。なお、コハク酸の溶離液ディップは、その濃度の増大 (20-28 mM) によってほぼ変化しないことを示した。

以上の結果から、陰及び陽イオンの同時分離におけるコハク酸濃度は、保持時間及び分離能率の観点から総合的に判断すると、26 mMが最適であると判断された。

### 2.3.1.2 26 mMコハク酸溶離液中の酒石酸濃度の影響

前述のように、26mMコハク酸を溶離液として用いた時、陰イオンの保持時間及び分離能はほぼ満足できる結果であったが、2価陽イオンの保持時間はかなり長く、 $\text{Ca}^{2+}$ のそれは約43分であった。

そこで、陰イオンの分離能を保ちつつ、2価陽イオンの保持時間の短縮を図るために、26 mMコハク酸中の酒石酸 ( $\text{pKa}_1=2.82$ ) の濃度の影響について検討した。IEC/CECにおける酒石酸は有用な溶離液であり、陰イオンの保持時間の増大効果に加え、酒石酸中の水素イオンによる1価及び2価陽イオンの溶出促進効果により、2価陽イオンの陽イオン交換分離の時間短縮を図ることが可能である[26]。

そこで、陰イオンと陽イオンの保持時間における溶離液中の酒石酸濃度の影響について検討した。その結果、Fig. 2-2に示すように、各陰イオンの保持時間は、酒石酸の濃度の増大 (0-8 mM) により少し増大した。これは、前述のコハク酸による結果と同様に、酒石酸濃度の増大による水素イオン濃度の増大により、イオン交換樹脂中のカルボキシル基の解離が抑制（イオン交換容量が減少）され、各陰イオンがDonnan膜平衡原理に基づいて樹脂相中への浸透作用が増大した結果、各陰イオンの保持時間が増大したものである。

一方、各陽イオンの保持時間は、酒石酸の濃度の増大(0-8 mM)により減少した。これは、前述のコハク酸による結果と同様に、酒石酸濃度の増大による水素イオン濃度の増大と2価陽イオンに対する錯形成の効果により、イオン交換樹脂中のカルボキシル基に対する各陽イオンの親和性が減少したためである。

以上の結果から、陰及び陽イオンの同時分離における酒石酸濃度は、陽イオン、特に2価陽イオンの保持時間、分離能及びバックグラウンド導電率の観点から総合的に判断すると、4 mMが最適であると判断されたが、1価陽イオン間の分離能、特に $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{K}^+$ の分離度は低下し、更なる溶離液の検討が必要であった。

### 2.3.1.3 26 mMコハク酸/4 mM酒石酸溶離液中の18-crown-6濃度の影響

上述の溶離液条件下では、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{K}^+$ の相互分離は達成されなかったため、18-crown-6の影響について検討した。陽イオン交換型ICにおける18-crown-6は、 $\text{K}^+$ に対して選択的な錯形成剤であることが知られている[26 - 28]。

そこで、陰及び陽イオンの分離における26 mMコハク酸/4 mM酒石酸溶離液中の18-crown-6濃度の影響について検討した。その結果、Fig. 2-3に示すように、各陰イオンの保持時間は、18-crown-6の濃度の増大(0-4 mM)により殆ど変化せず、これが陰イオンのイオン排除分離に妨害しないことを示した。他方、各陽イオンの保持時間は、18-crown-6の濃度の増大により $\text{K}^+$ のみが増大した。これは、他の1価陽イオン間での錯安定度定数の違いによるものである(錯安定度定数： $\log K_{\text{Na}^+}=0.8$ ,  $\log K_{\text{NH}_4^+}=1.23$ ,  $\log K_{\text{K}^+}=2.03$ )。

以上の結果から、陰及び陽イオンの同時分離における18-crown-6の濃度は、1価陽イオン間の分離能の改善の観点から総合的に判断すると、1 mMが最適であり、Fig. 2-4に示す最適分離条件下 {26 mMコハク酸、4 mM酒石酸及び1 mM 18-crown-6からなる混合溶離液 (pH=2.91)} において、陰及び陽イオンの良好な同時分離が約20分で得られることが明らかとなった。

### 2.3.2 最適分離条件下における検量線、検出限界、再現性及び回収率

最適分離条件下における各イオンの検量線は、陰イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , F及びI)は少なくとも0-2.0 mMの間で直線性を示し( $r^2=0.999-1.000$ )、 $\text{Cl}^-$ は、0.1-4.0 mMの間で直線性を示した( $r^2=1.000$ )。他方、弱酸の陰イオンである $\text{HCOO}^-$ は0-10.0 mM、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ は0-20.0 mMの間で良好な直線性( $r^2=0.996-0.997$ )を示した。

0.1-1 mMの陰及び陽イオンを含む標準試料によって得られたイオンクロマトグラムのピーク面積から算出された検出限界濃度は、 $S/N = 3$ において、強酸性陰イオンに関して1.93-6.76  $\mu\text{M}$ 、弱酸性陰イオンに関して11.33-55.69  $\mu\text{M}$ 、陽イオンに関して4.41-18.76  $\mu\text{M}$ であった。

最適分離条件下で得られた陰及び陽イオンのピーク面積の相対標準偏差( $n = 7$ )は、強酸性陰イオンに関して0.50-1.62%、弱酸性陰イオンに関して0.84-1.66%、陽イオンに関して0.70-2.59%の範囲の良好な結果が得られた。

最適分離条件下において添加回収実験を行った結果、陰及び陽イオンの回収率は96.5-103.1%であり、ほぼ満足できる結果であった。なお、添加回収実験は5 mLの下水処理水試料に蒸留水及び濃度の異なる標準試料を2.5  $\mu\text{mol}$ を添加しておこなった。また、添加回収実験における相対標準偏差( $n=6$ )は、強酸性陰イオンに関して0.22-0.91%、弱酸性陰イオンに関して0.81-2.46%、陽イオンに関して0.41-1.52%の範囲の良好な結果が得られた。

以上の結果から、本法は河川水等の環境水試料への適用が可能であることが分かった。

## 2.4 結論

以上の結果から、本法は様々なイオン種を含む下水処理場からの処理水が流入している中小河川水の水質評価に適応可能であることが明らかとなった。また、 $\text{NH}_4^+$ やその生成物である $\text{NO}_3^-$ の分離定量についても可能であることから、無機態窒素の動態解明につながる有用な情報が得られ、本ICは下水処理工程の最適化のための指針となり得ることが示唆された。

このように、本法は都市化と産業の活発化により水質汚濁が比較的進んでいる中小河川の水質評価に有用である。本法を用いた中小都市河川の水質評価に関しては第6章にて詳しく述べる。

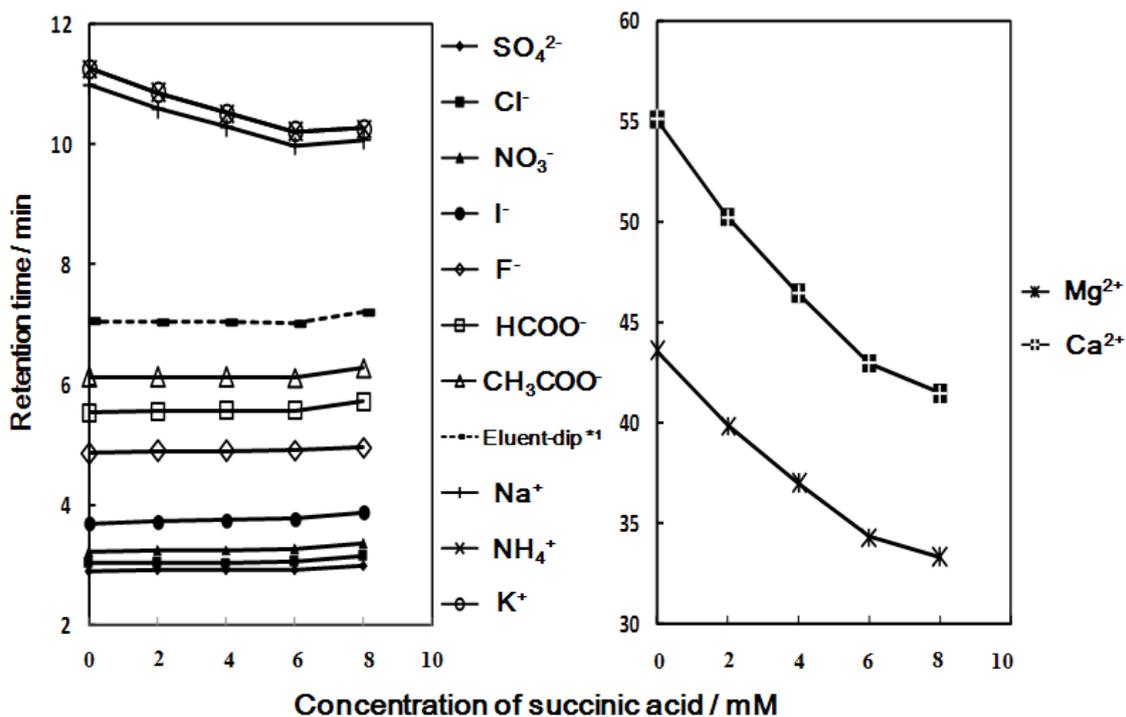


Fig. 2-1 Effect of concentration of succinic acid in eluent on retention times of cations and anions.

Conditions

Separation column: TSKgel Super-IC-A/C(6.0 mm(ID)×150 mm); Guard column: TSKgel Super-IC-A/C (4.6 mm(i.d.)×20 mm) ; Column temperature: 40 °C; Flow rate: 0.6 ml/min; Injected sample: a mixture of 0.1 mM  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , KI, NaF, 0.5 mM  $\text{HCOOH}$  and 1.0 mM  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; Injection volume: 30 $\mu\text{l}$

\*1 Succinic acid.

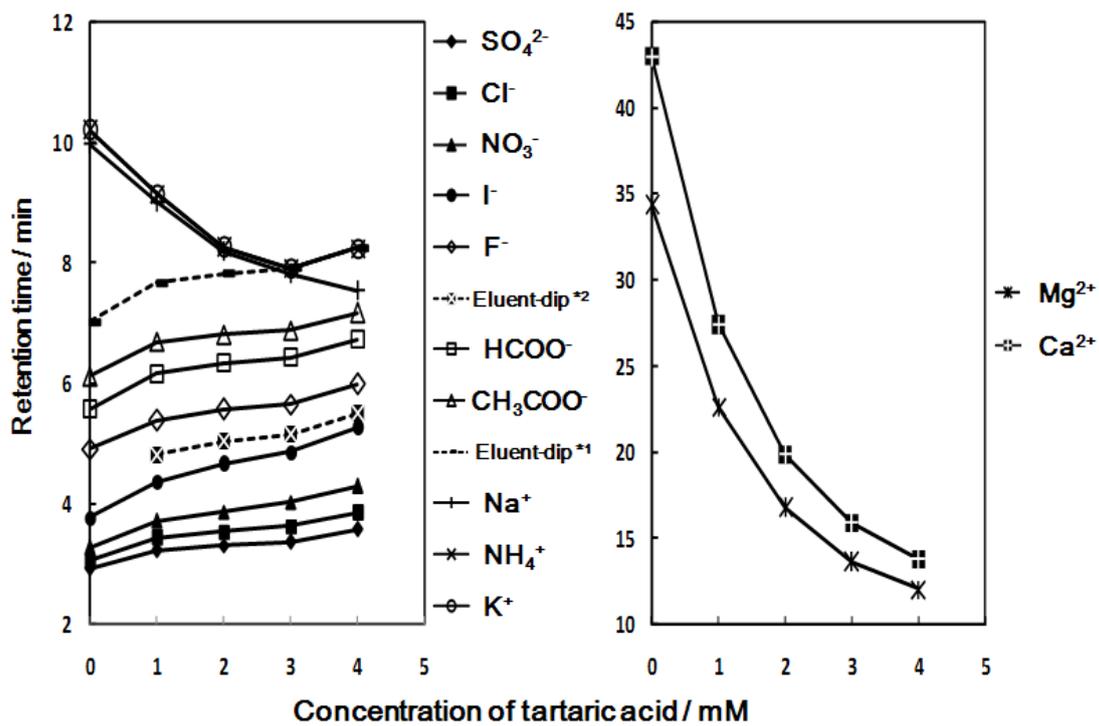


Fig. 2-2 Effect of concentration of tartaric acid in eluent containing a 26 mM succinic acid on the retention times of cations and anions.

The other conditions are the same as in Fig. 2-1.

\*1 Succinic acid. \*2 Tartaric acid.

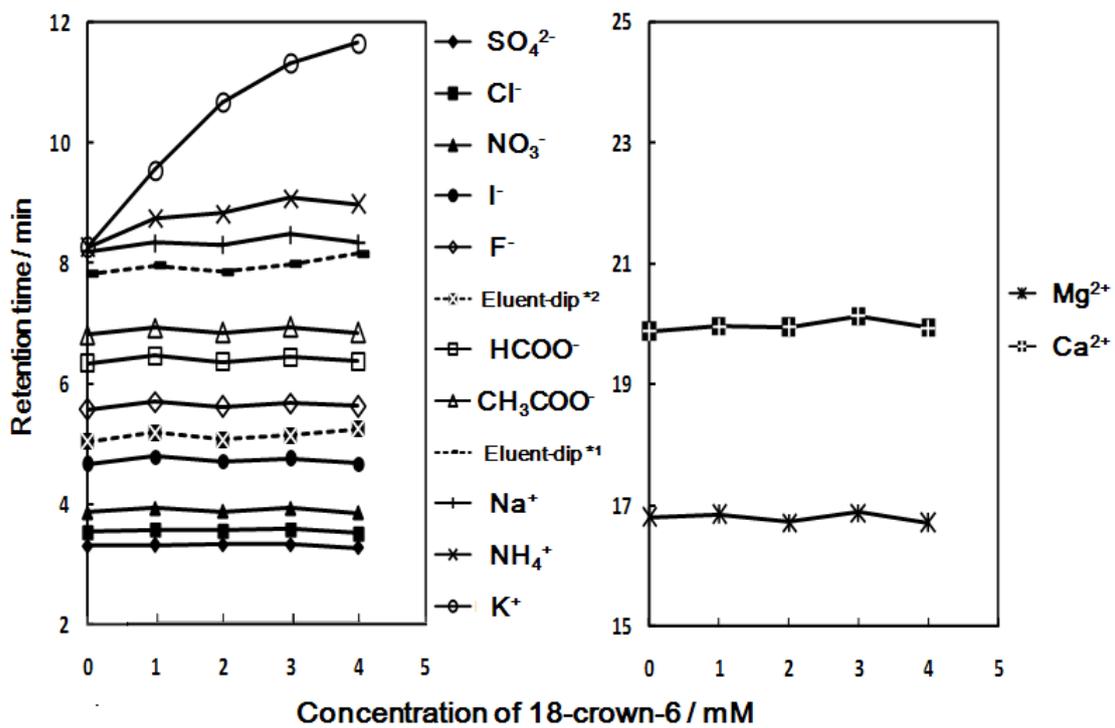


Fig. 2-3 Effect of concentration of 18-crown-6 in eluent containing 26mM succinic acid and 4mM tartaric acid on the retention times of cations and anions.

\*1 Succinic acid. \*2 Tartaric acid.

The other conditions are the same as in Fig. 2-2.

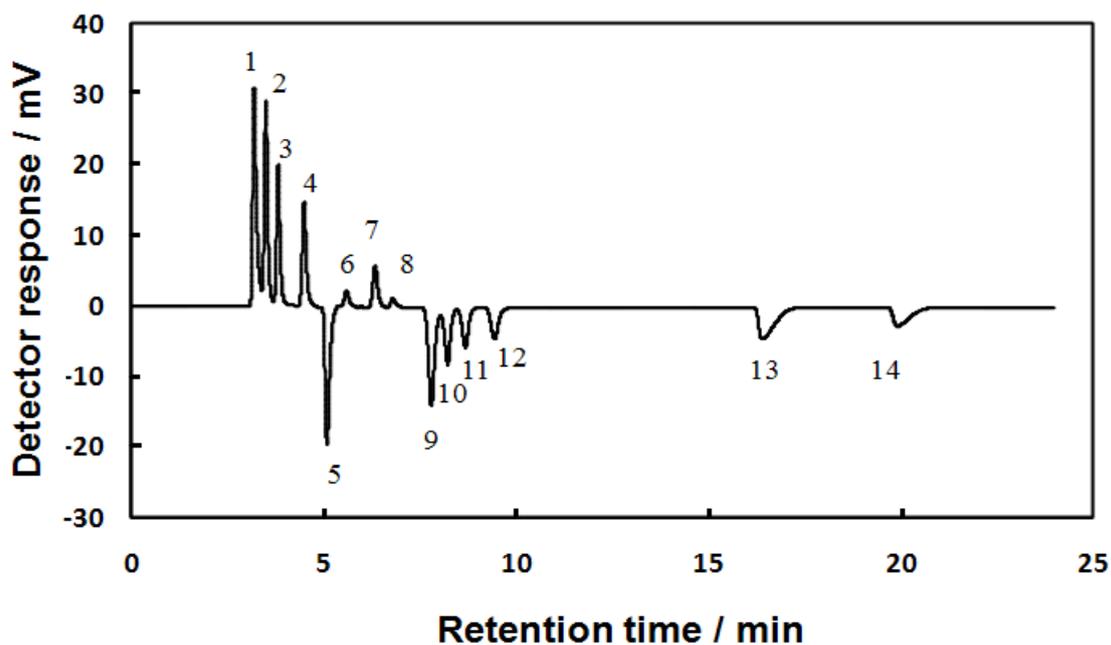


Fig. 2-4 Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of anions and cations using a mixture of 26mM succinic acid, 4mM tartaric acid and 1mM 18-crown-6 as eluent.

Peaks: 1= $\text{SO}_4^{2-}$ , 2= $\text{Cl}^-$ , 3= $\text{NO}_3^-$ , 4= $\text{I}^-$ , 5=eluent dip of tartaric acid, 6= $\text{F}^-$ , 7= $\text{HCOO}^-$ , 8= $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 9=eluent dip of succinic acid, 10= $\text{Na}^+$ , 11= $\text{NH}_4^+$ , 12= $\text{K}^+$ , 13= $\text{Mg}^{2+}$ , 14= $\text{Ca}^{2+}$ .

The other conditions are the same as in Fig. 2-3.

### 第3章 酸度/アルカリ度の同時分離定量のための陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーの開発とその応用

#### 3.1 ドデシル硫酸基を修飾したODS-シリカカラムを用いる酸度/アルカリ度の導電率検出陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー

##### 3.1.1 緒言

1.10 で述べたように、酸度及びアルカリ度は、化学、生物学及び物理学のような基礎科学分野だけでなく、環境モニタリングのような応用分野においても重要な測定項目の一つである。また、それらは様々な反応に関与する重要な水質指標である。

これまでに、酸度 (pH) にはガラス電極を用いる電位差測定法 (pH ガラス電極法)、アルカリ度にはガラス電極や指示薬を用いる滴定法等が JIS や Standard Methods 等の公定法として採用されている。[29, 30]

しかしながら、これらの方法は、緩衝液による pH 補正や酸標準溶液による滴定等の煩雑な操作を必要とする等の解決すべき問題点があった。

著者らは 1 価陽イオン類 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{K}^+$ ) 及び酸度 ( $\text{H}^+$ ) の陽イオン交換型 IC をすでに開発している。[31-34] これらの分離計測法には、主に強酸のスルホン基を有するイオン交換樹脂カラムや強酸性陽イオン交換基 (ドデシル硫酸基: 以下 DS<sup>-</sup>) を有する界面活性剤を修飾した ODS-シリカカラムが用いられ、酸度に加えて 1 価及び 2 価陽イオンも陽イオン交換により同時分離計測されている。しかしながら、環境水には酸性のものだけでなく、アルカリ性のもも多く存在するため、酸またはアルカリ ( $\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) の両方を分離計測できる IC の開発が要請されている。

そこで、本研究では、様々な環境水試料中の 1 価陽イオン及び酸度/アルカリ度を簡便かつ迅速に同時分離計測する導電率検出 IC を確立し、実際環境水試料への適用を通じてその有用性を明らかにすることを目的とした。

なお、1 価陽イオン及び酸度/アルカリ度を同時分離計測するために、分離カラムとして DS<sup>-</sup> を修飾した ODS-シリカカラムを、溶離液として酸性の塩化リチウム溶液を用いた。分離の原理としては、酸度と陽イオンを同時分離計測するために陽イオン交換を、アルカリ度を分離計測するために溶離液中水素イオンと、アルカリ性試料との中和反応に基づく導電率の検出を用いた。[31-35]

その結果、本法を用いることで 1 価陽イオン及び酸度/アルカリ度は約 15 分で同時分離計測が可能になった。また、本法を酸性雨水、酸性及びアルカリ性の温泉水を含む様々な水試料に適応したところ、公定法によって得られた測定結果と良好な一致が得られ、本法の有用性が明らかとなったので報告する。

### 3.1.2 実験

#### 3.1.2.1 IC装置, 分離カラム, ガラス電極及び試薬

IC装置は, 東ソー社製のデュアルポンプ (DP-8020), カラムオープン (CO-8020), 導電率検出器 (CM-8020), データ解析と管理のためのワークステーションから構成された. 試料注入量は30  $\mu$ L, 溶離液流速は1.5 mL/min, カラム温度は35°Cとした.

分離カラムとして, 東ソー製TSKgel ODS-100Z (粒子径:5  $\mu$ m, 長さ:150 mm, 内径:4.6 mm) を用いた. このカラムに40 mM LiDS溶液を流量1.0 mL/minで約10時間通水することで修飾を行った. このとき, 分離カラムの圧力は, 2.5から4.4 Mpaに増大した.

ガラス電極として, 東亜DKK製のION METER IM-55Gを用いた.

1価陽イオン類 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{K}^+$ ) の標準溶液として, 和光製特級の塩化物塩を用いて各0.1 M溶液を調製した. 酸度の標準溶液として, 同社製容量分析用試薬の1.0 M硫酸を用いた. アルカリ度の標準水溶液として, 同社製特級の水酸化カリウムと炭酸水素ナトリウムの各水溶液を調製し, JIS K 0102 工業排水試験法[29]に従ってpH8.45及び4.8まで標準化したものを用いた. これらを目的に応じて適宜希釈して使用した.

#### 3.1.2.2 実際環境水試料

実際環境水試料として, 群馬県草津市の酸性河川水 (湯川) と温泉水 (草津温泉), 東広島市広島大学構内で採取した雨水と雪水, 広島県 (尾道温泉) と愛媛県 (道後温泉) のアルカリ性温泉水を用いた. さらに, 東広島市の水道水及びミネラル飲料水についても測定を行った. これらは, ADVANTEC製の孔径0.2  $\mu$ mのメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE) によりろ過した後, 測定まで6°Cで保存した.

### 3.1.3 結果及び考察

#### 3.1.3.1 1価陽イオン類及び酸度の同時分離の最適化

本研究では, Xu及びHuらによる研究結果[31-34]を踏まえ, 簡便かつ迅速に1価陽イオン類及び酸度を同時分離計測するため, 溶離液中の塩化リチウム濃度及び溶離液pHの最適化について検討した.

##### 3.1.3.1.1 溶離液中塩化リチウムの影響

まず, 陽イオン交換による1価陽イオン類及び酸度の高分解能な同時分離を可能にするために, 塩化リチウム溶離液の最適濃度について検討した. このとき, 固定相から移動相への溶出を抑制するために, 既報[33]と同様に, 溶離液中にLiDSを0.1 mMになるように添加した. また, 後述するようにODS-シリカカラムの残存シラノール基による影響を抑制す

るために、溶離液に硫酸を添加し、その濃度を0.05 mM (pH 4.0) とした。

その結果、Fig. 3-1-1に示すように、溶離液中塩化リチウム濃度の増大により、1価陽イオン類及び酸度の保持時間は減少した。これは、溶離液中の塩化リチウム濃度を高くすることで、1価陽イオン類及び酸度の分離カラムに修飾されているDS<sup>-</sup>に対する親和性が減少したためである。この結果から、迅速な測定を行う上で適正な溶離液中塩化リチウム濃度は高いことが望まれる。一方で、溶離液中塩化リチウム濃度を10から70 mMに増大させた時、それらのバックグラウンド導電率は1059から6059  $\mu\text{S}/\text{cm}$ に増大した。これは、結果的にバックグラウンド導電率のノイズ増大により各陽イオンの検出感度を低下させる。そのため低いバックグラウンド導電率を保つには、塩化リチウム濃度は可能な限り低いことが望まれる。したがって、保持時間及び溶離液バックグラウンド導電率への影響を総合的に勘案し、本研究における最適な塩化リチウム濃度は40 mMであると判断した。

### 3.1.3.1.2 酸度の検出感度における溶離液pHの影響

シリカゲルカラム表面に弱酸性のシラノール基 ( $\text{pK}_a=7.1$ ) が残存している場合、これが酸度 (水素イオン) に対して極めて強い保持を有することから、その分離に影響を及ぼすことが知られている。[33]

本研究で用いた分離カラム中には、すべての溶離液pHにおいてほぼ完全解離する強酸性のDS<sup>-</sup>と中性付近の溶離液pHにおいて陽イオン交換能を有する弱酸性のシラノール基が共存する。そこで、シラノール基による陽イオン交換能を抑制し、DS<sup>-</sup>のみによる陽イオン交換作用を発現させるために、酸度の検出器応答 (ピーク面積) 及び保持時間における溶離液pHの影響について検討した。

その結果、Fig. 3-1-2に示すように、酸度の検出器応答は、溶離液pH5.4付近において認められなかったが、溶離液pH4.8以下ではピークが検出された。これは、溶離液pH5.4付近においてはカラムの残存シラノール基 ( $\text{pK}_a=7.1$ ) [36]が解離状態で存在し、これが酸度に相当する水素イオンに対して極めて強い保持を有するためにピークとして検出されなかったものである。その後、溶離液pH4.5の時には検出器応答が最大になり、これよりも溶離液pHが低くなるにつれて検出器応答も低下した。これは、溶離液中水素イオン濃度の増大によって、試料である水素イオン自体の感度が低下したためと推測される。

これらの結果から、1価陽イオン類及び酸度を高感度に検出するための溶離液pHは4.8から4.0付近であり、Fig. 3-1-3に示すように、1価陽イオン類及び酸度は約15分で分離計測可能であった。

一方、酸度の保持における0.1 mM LiDSを含む40 mM塩化リチウム中の溶離液pHの影響に関する実験を行ったところ、溶離液pH5.4から3.4の範囲で1価陽イオン類及び酸度の保持時間には大きな変化は見られなかった。

なお、実際環境水試料に共存すると考えられる2価陽イオン、特に $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ は分離カ

ラム内に吸着・保持されたために分離・検出されなかった。

### 3.1.3.2 1価陽イオン類及びアルカリ度の同時分離の最適化

次に、アルカリ度を導電率検出するために最適なpHについて検討した。その結果、pH4.5から4.0の範囲において、そのpHが低いほどアルカリ度のピークはシャープなものとなったため、最適な溶離液pHは4.0（0.05 mM 硫酸）であると判断した。これは、溶離液pHが低いほど分離カラム内での溶離液中の水素イオンとアルカリ性試料の間の中和反応が迅速に進行していることを示すものである。なお、アルカリ度は溶離液中の水素イオンと、アルカリ性試料の中和作用によって消費された溶離液中の水素イオン量に相当するベイクアントピークとして出現し、間接的にアルカリ度が導電率検出できた。

結果、Fig. 3-1-4に示すように、最適分離条件下において、1価陽イオン類及びアルカリ度は約15分で分離計測可能であった。

### 3.1.3.3 酸度とアルカリ度の検出器応答

アルカリ度の標準溶液として標定した水酸化カリウム溶液または炭酸水素ナトリウム溶液の濃度を各々変化させて得られたアルカリ度の検量線は、Fig. 3-1-5に示すように、両者とも同じ傾きの直線を示した。これは、アルカリ度の成分が異なった場合でも、同じ濃度のものであれば、分離カラム内での酸・塩基中和作用によって消費される酸の量が等しいためであると推測される。

本法による酸度（正の検出器応答）及びアルカリ度（負の検出器応答）の検量線は、Fig. 3-1-6に示すように、同じ傾きの直線を示した。これは、酸度及びアルカリ度のピークが共に水素イオンを直接及び間接に導電率検出しているためである。

以上の結果から、溶離液として40 mM 塩化リチウム-0.1 mM トリデシル硫酸リチウム-0.05 mM 硫酸（pH 4.0）を用いることにより、1価陽イオン類に加えて、酸度/アルカリ度が同時分離計測できることが分かった。

### 3.1.3.4 最適分離条件下における検量線，検出限界，再現性及び回収率

最適分離条件下における酸度/アルカリ度及び1価陽イオンの検量線は、それぞれ0-1.0及び0-2.5 mMの間で各々良好な直線性を示した（ $r^2=0.999$ ）。

最適分離条件下における検出限界濃度は、0.1 mMの酸度/アルカリ度及び各0.5 mMの1価陽イオンを分離カラム内に導入して得られた各々のピーク面積から計算された結果、S/N=3において、酸度は24.0  $\mu\text{M}$ 、アルカリ度は14.1  $\mu\text{M}$ 、1価陽イオン類のうち、 $\text{Na}^+$ は2.4  $\mu\text{M}$ 、 $\text{NH}_4^+$ は2.4  $\mu\text{M}$ 、 $\text{K}^+$ は2.5  $\mu\text{M}$ であった。

最適分離条件下における酸度、アルカリ度及び1価陽イオンのピーク面積の相対標準偏差（ $n=7$ ）は、酸度は0.8%、アルカリ度は1.3%、1価陽イオン類のうち $\text{Na}^+$ は1.6%、 $\text{NH}_4^+$

は1.7%， $K^+$ は1.7%と良好な値が得られた。

酸性河川水に対して1価陽イオン類の標準試料100 mM及び酸度の標準試料10 mMを1%の割合で添加した際の平均回収率は、1価陽イオン類のうち $Na^+$ は100.0%， $NH_4^+$ は100.2%， $K^+$ は101.3%であり、酸度に関して97.5%であった。アルカリ性温泉水に対してアルカリ度の標準試料10 mMを1%の割合で添加した際の平均回収率は100.5%であった。また、それらの相対標準偏差（ $n=5$ ）は1.4%未満と良好な結果であった。

### 3.1.3.5 実際試料への適応

本法を、様々な1価陽イオン及び酸度/アルカリ度を含む実際環境水試料及びミネラル飲料水に適応した。得られた代表的な分離計測結果は、Fig. 3-1-7に各々示すように、良好であり、様々な環境水試料への適応が可能であることが実証された。その際、酸性雨水及び雪水試料（A及びB）においては、 $NH_4^+$ 及び $H^+$ の存在を、10倍希釈した酸性温泉水試料（C）は、 $Na^+$ 、 $K^+$ 及び $H^+$ の存在を、10倍希釈した酸性河川水試料（D）は、 $Na^+$ 、 $K^+$ 及び $H^+$ の存在を各々示した。一方、広島県のアルカリ性温泉水試料（E）は、 $Na^+$ 、 $K^+$ 及びアルカリ度の存在を、2倍希釈した愛媛県のアルカリ性温泉水試料（F）は、 $Na^+$ 及びアルカリ度の存在を、飲料水試料（G，H）は、 $Na^+$ 、 $K^+$ 及びアルカリ度の存在を示した。

なお、本法と公定法であるpHガラス電極法による酸度の測定値の間には、Fig. 3-1-8-Aに示すように、良好な相関性が得られた。一方、本法と公定法であるpH 4.8における滴定法によるアルカリ度の測定値の間には、Fig. 3-1-8-Bに示すように、良好な相関性が得られた。これらの結果から、本法は様々な実際水試料への適用を可能にするものと判断した。

### 3.1.4 結論

以上の結果から、本法は様々な実際水試料中の1価陽イオン及び酸度/アルカリ度の同時分離計測に適応でき、水質モニタリング法としての有用性は明らかである。また、本法と公定法であるpHガラス電極法及び滴定法による実際試料の測定値の間には良好な相関性が得られたため、本法の環境適用における有用性が実証された。

しかしながら、今後の課題として、中性やアルカリ性の環境水においては、アルカリ度成分の主な対イオンである2価陽イオン類（ $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ ）は非常に重要な水質指標であることから、2価陽イオン類を $H^+$ /アルカリ度及び1価陽イオン類と共に、同時分離計測できるICの開発が強く要請されていることから、3.2項では1価、2価陽イオンの及び酸度/アルカリ度の分離定量のための陽イオン交換型ICについて検討を行った。また、本法を用いた酸性河川水の中和処理工程に関する水質評価に関しては第6章にて述べる。

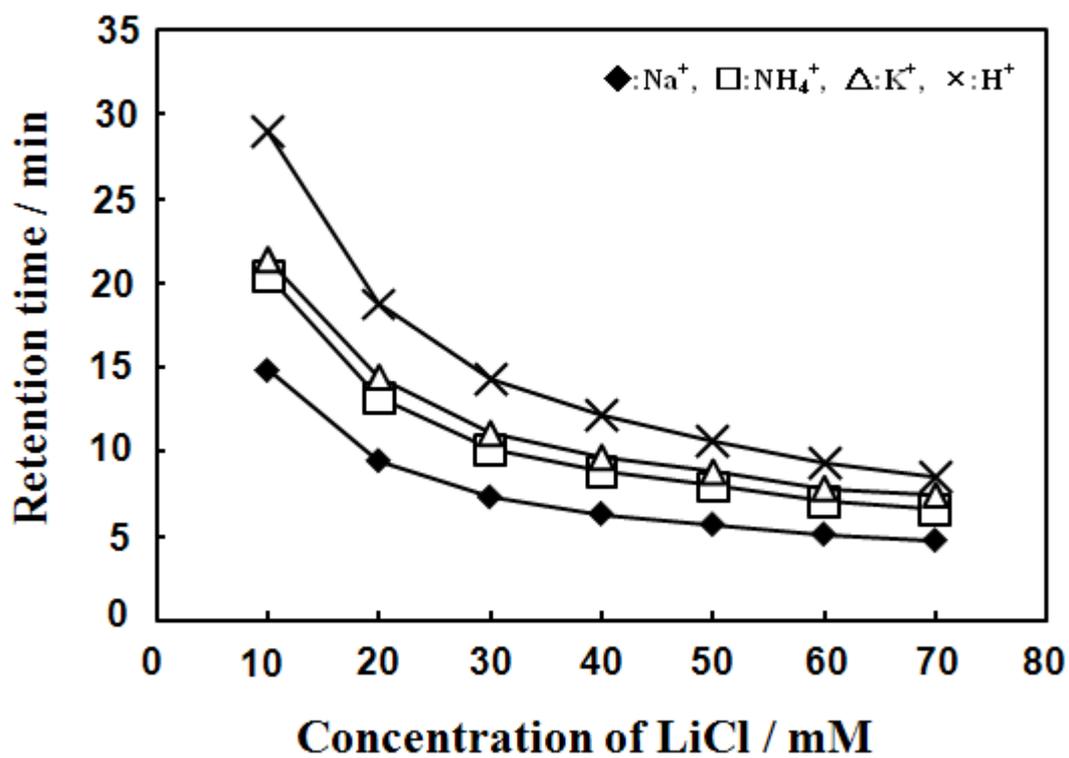


Fig. 3-1-1 Effect of concentration of LiCl in eluent containing 0.05 mM sulfuric acid and 0.1 mM Li-DS on retention times of acidity ( $H^+$ ) and monovalent cations.

Conditions

Separation column: TSKgel ODS-100Z (4.6 mm I.D.×100 mm); Column temperature: 35°C; Flow rate: 1.5 mL/min; Injected sample: a mixture of 0.5 mM  $H_2SO_4$ , 2.5 mM NaCl,  $NH_4Cl$ , KCl; Injection volume: 30  $\mu L$

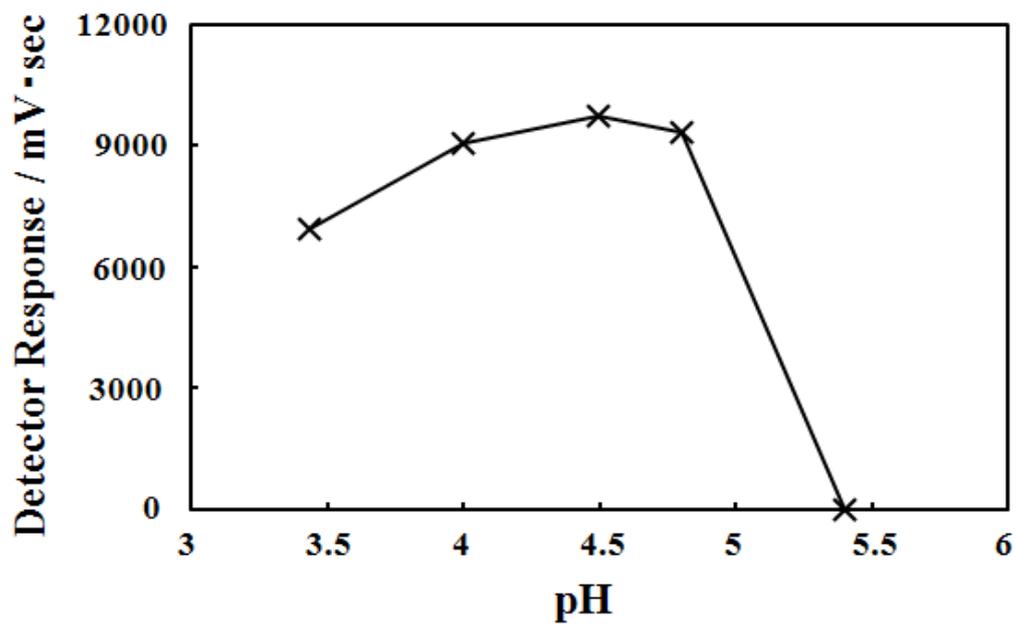


Fig. 3-1-2 Effect of hydrogen ion (pH) of eluent containing 40 mM LiCl and 0.1 mM LiDS on detector responses of acidity and monovalent cations

The other conditions are the same as in Fig. 3-1-1.

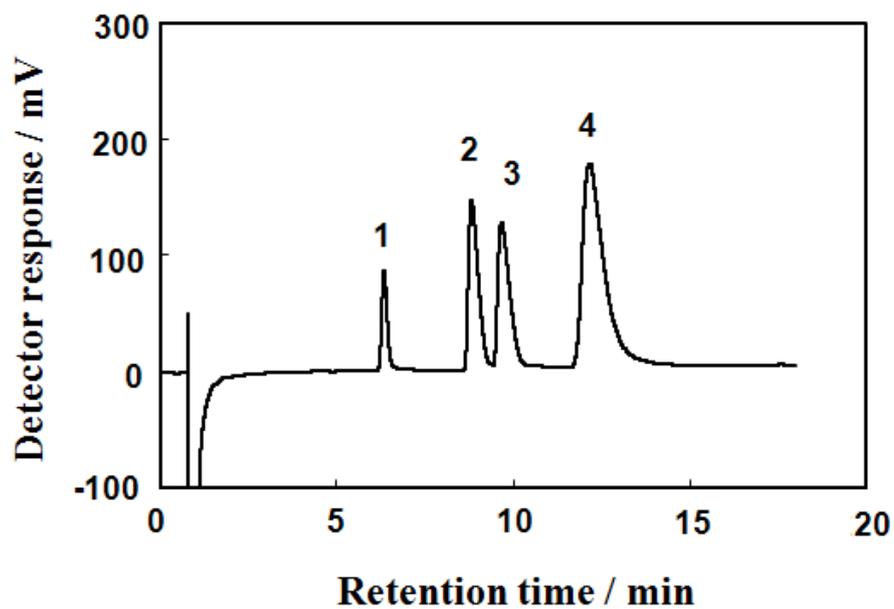


Fig. 3-1-3 Ion chromatographic separation of monovalent cations and acidity ( $H^+$ ) by elution with a mixture of 40 mM LiCl, 0.05 mM  $H_2SO_4$  and 0.1 mM LiDS.

Conditions

Injection Samples: 2.5 mM NaCl,  $NH_4Cl$ , KCl and 0.5 mM  $H_2SO_4$

Peaks: 1=  $Na^+$ , 2=  $NH_4^+$  3=  $K^+$ , 4=  $H^+$ .

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

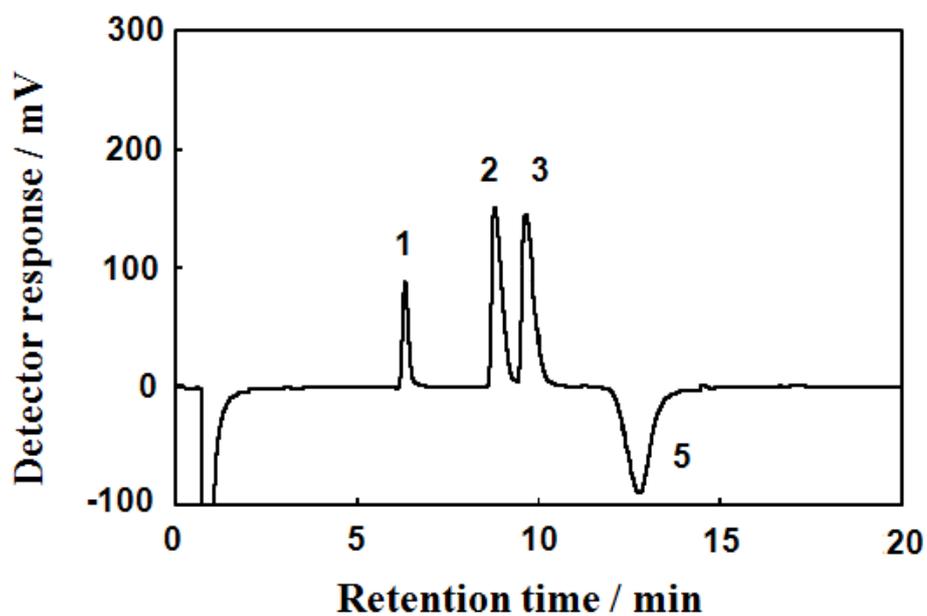


Fig. 3-1-4 Ion chromatographic separation of monovalent cations and alkalinity ( $\text{HCO}_3^-$ ) using a mixture of 40 mM LiCl, 0.05 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.1 mM LiDS as the eluent.

Conditions

Injection Samples: 2.5 mM NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl and 0.5 mM  $\text{NaHCO}_3$

Peaks: 1=  $\text{Na}^+$ , 2=  $\text{NH}_4^+$  3=  $\text{K}^+$ , 5= Alkalinity ( $\text{HCO}_3^-$ )

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

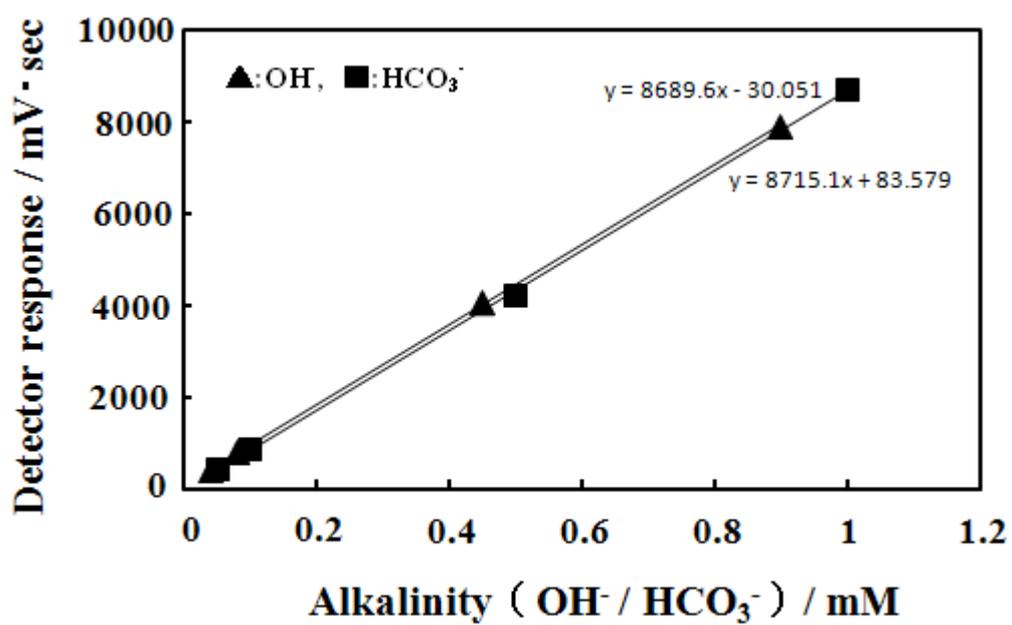


Fig.3-1-5 Relationships between alkalinity (OH<sup>-</sup>) or alkalinity(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and their detector responses

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

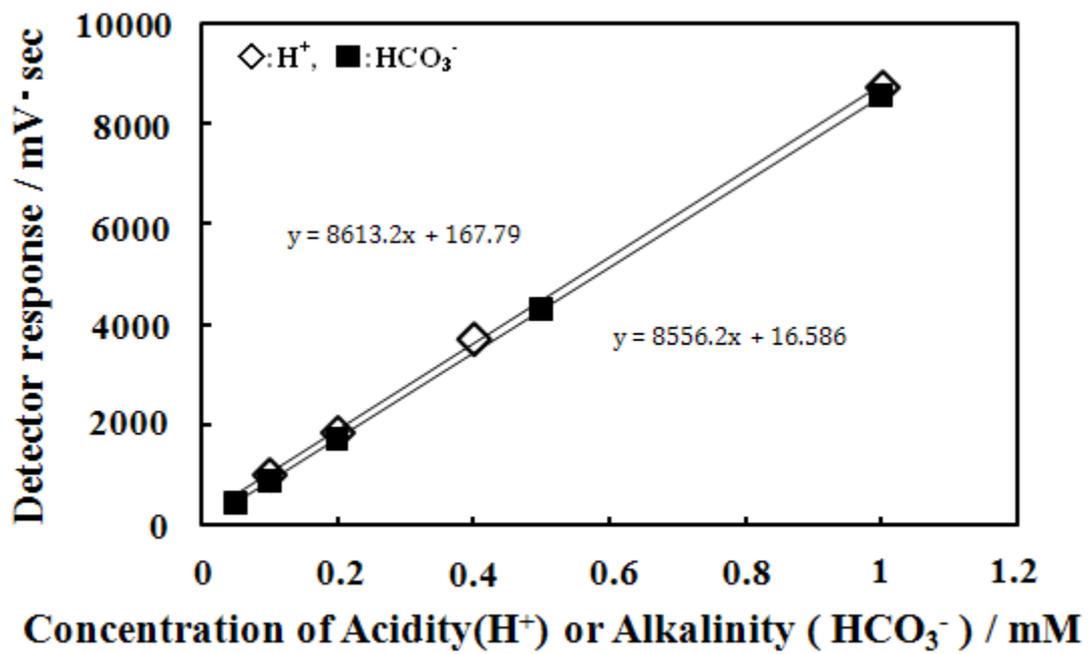


Fig. 3-1-6 Relationships between acidity and increased detector response as well as alkalinity and decreased detector response

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

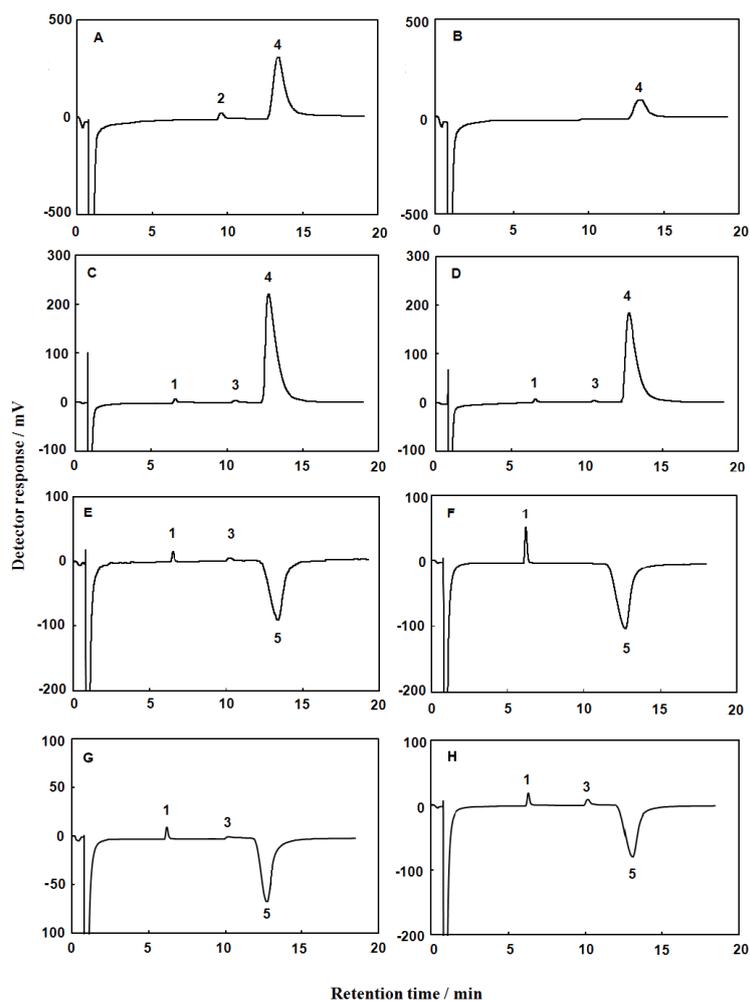


Fig. 3-1-7 Ion chromatograms of monovalent cations and acidity ( $H^+$ ) / alkalinity ( $OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ ) in several practical samples obtained using optimized chromatographic conditions.

A: acidic rain water in Higashi-hiroshima city

B: acidic snow water Higashi-hiroshima city

C: acidic hot spring water from volcano in Gunma prefecture

D: acidic river water from hot spring in Gunma prefecture

E: alkaline hot spring water in Hiroshima prefecture

F: alkaline hot spring water in Ehime prefecture

G: tap water in Higashi-hiroshima city

H: natural mineral drinking water in Kagoshima prefecture (Shibushi city)

Peaks: 1=  $Na^+$ , 2=  $NH_4^+$  3=  $K^+$ , 4= acidity, 5= Alkalinity

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

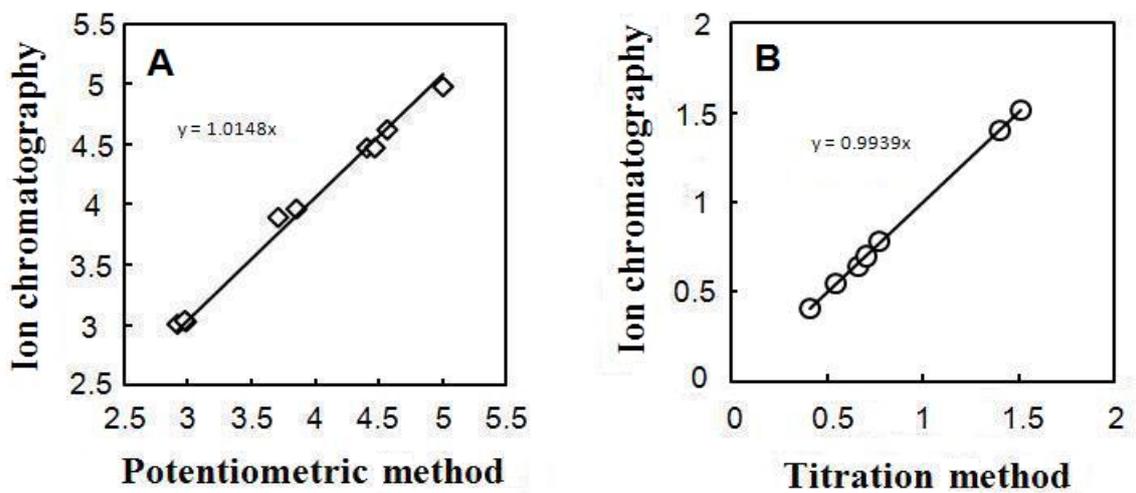


Fig. 3-1-8 Relationship between acidity ( $H^+$ ) or alkalinity ( $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ) in several practical samples obtained using ion chromatographic method and the Standard method.

A: Acidity / pH

B: Alkalinity / mM

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-1-2.

## 3.2 無修飾シリカゲルカラムを用いる間接UV検出イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる酸度/アルカリ度, 1価陽イオン及び2価陽イオンの同時分離定量

### 3.2.1 緒言

本研究における第3章の3.1において $H^+$ /アルカリ度を1価陽イオン類( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ 及び $K^+$ )と共に簡便に同時分離計測する陽イオン交換型のイオンクロマトグラフィー(IC)についての開発を行った。

しかしながら, 3.1.4に示すように, 中性やアルカリ性の環境水においては, アルカリ度成分の主な対イオンである2価陽イオン類( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )は非常に重要な水質指標であることから, 2価陽イオン類を $H^+$ /アルカリ度及び1価陽イオン類と共に, 同時分離計測できるICの開発が強く要請されているところである。

そこで, 本研究では不純物としてのアルミナを含む無修飾のシリカゲル分離カラムが有する陽イオン交換能に着目し, 210nmの光吸収を有する硫酸銅を溶離液に用い, 様々な環境水中に含まれる $H^+$ /アルカリ度, 1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離計測を可能にする間接UV吸光検出陽イオン交換型ICの分離科学とその環境水への適応について種々検討した。[37-39]

その結果, 陽イオン交換作用により分離された $H^+$ , 1価陽イオン類及び2価陽イオン類は, 負のピークとして検出され, 一方, アルカリ度は, 正のピークとして, 1価陽イオン類及び2価陽イオン類の負のピークと共に検出された。以上の結果を踏まえ, 様々な実際水試料に応用したところ, 約15分で $H^+$ /アルカリ度, 1価陽イオン類及び2価陽イオン類が簡便に同時分離計測できたので報告する。

### 3.2.2 実験

#### 3.2.2.1 IC装置, 分離カラム, ガラス電極, 試薬及び公定法

東ソー製のデュアルポンプ(DP-8020), カラムオーブン(CO-8020), データ解析と管理のためのワークステーション及び日本分光製の紫外吸光検出器(UV-970)から構成されるIC装置を用い, 試料注入量は30  $\mu$ L, 溶離液流速は1.5 mL/min, カラム温度は35°Cであった。

分離カラムとして, 野村化学製のDevelosil 30-5(粒子径 5  $\mu$ m, 長さ 150 mm, 内径 4.6 mm)を用いた。この分離カラムは, 不純物としてアルミナを微量含み, 酸性領域で陽イオン交換能を有することが知られている。[37-39]

様々な実際水試料への応用における本法と公定法による $H^+$ 濃度及びアルカリ度を比較検討するために, 東亜DKK製のpHガラス電極(IM-55G型ION METER)を用いた。

溶離液として, 和光純薬製特級の硫酸銅及び同社製容量分析用試薬の1.0M硫酸(ファクター: 1.001)の各水溶液を調整し, 適宜混合して用いた。

1価陽イオン類 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{K}^+$ ) 及び2価陽イオン類 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) の標準溶液として、和光純薬製特級の塩化物塩を各々用いて0.1 M溶液を調製した。

$\text{H}^+$ の標準溶液として、公定法のようにpH緩衝溶液を用いるのではなく、和光純薬製容量分析用試薬の1.0M硫酸（ファクター：1.001）を用いた。

アルカリ度の標準水溶液として、和光純薬製特級の炭酸水素ナトリウムの水溶液を調製し、JIS K 0102 工場排水試験法に従ってpH 4.8まで標定したものをを用いた。

これら試薬類は、目的に応じて適宜希釈して使用した。 [29]

### 3.2.2.2 実際水試料

実際水試料として、群馬県草津市の酸性河川水（湯川）と酸性温泉水（草津温泉）、広島県東広島市の広島大学西条キャンパス内の雨水及び水道水、愛媛県松山市のアルカリ性温泉水（道後温泉）を用いた。さらに、国内外産の中性ミネラル飲料水への適応についても検討した。これらは、ADVANTEC製の孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25HP PTFE) によりろ過した後、6°Cで保存した。

## 3.2.3 結果及び考察

### 3.2.3.1 $\text{H}^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離の最適化

一般に未修飾のシリカゲル表面には弱酸性のシラノール基( $\text{pK}_a=5\sim 7$ )が存在することから[40]、シリカゲル分離カラムは、強酸性溶離液下において陽イオン交換体として機能しないと考えられてきた。しかしながら、市販されているシリカゲル分離カラムの中には、原料またはその製造法に由来する種々な金属 (Na, Mg, Ca, Ti, Al, Fe等) が不純物として含まれており、これらの金属不純物、特にAlのようにシラノール基の酸性度( $\text{pK}_a$ )を増大させる性質を有する金属不純物は、強酸性溶離液下において陽イオン交換体として機能することが知られている( $\text{pK}_a \geq 1.5$ ) [41, 42]。

そこで、3.1の項で使用された酸性条件下で陽イオン交換能を有するシリカゲル分離カラムを用い、 $\text{H}^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類を簡便に同時分離計測するための溶離液組成とその濃度等について検討した。本研究においては、溶離液として硫酸銅を使用した。これは、硫酸銅がUV領域に強い光吸収を有し、間接吸光検出陽イオン交換型ICに適用できることに着目したためである。間接吸光検出陽イオン交換型ICは、試料中の陽イオンと溶離液中の $\text{Cu}^{2+}$ が当量的に陽イオン交換する結果、価数が同じ陽イオンでは検出感度（減少した $\text{Cu}^{2+}$ のUV吸収）が等しく、2価陽イオンでは1価陽イオンの2倍、3価陽イオンでは1価陽イオンの3倍となる等、1価陽イオンの検量線から2価及び3価陽イオンの濃度が算出できる特徴を有する。 [43, 44]

### 3.2.3.1.1 酸性溶離液中の硫酸銅濃度の影響

まず、陽イオン交換による $H^+$ /アルカリ度、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離計測における溶離液中の硫酸銅の影響について検討した。

その結果、Fig. 3-2-1-Aに示すように、pH4における溶離液中の硫酸銅濃度の増大により、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の保持時間は共に減少したことから、本研究に用いたシリカゲル分離カラムが各種陽イオンを陽イオン交換作用に基づいて保持する機能を有していることが明らかとなった。しかしながら、 $H^+$ のそれは変化しなかった。これは、本分離においては陽イオン交換作用以外の分離機構が発現していることを示唆するものであるが、その詳細については明らかでない。

そこで、 $H^+$ 以外の1価陽イオン類及び2価陽イオン類の保持挙動の結果が陽イオン交換作用に基づいていることを明らかにするために、硫酸銅溶離液の濃度の対数と各陽イオンの保持時間の対数の間の関係について検討した。この関係は、陽イオン交換クロマトグラフィーにおいて成立するものであり、陽イオン交換作用が陽イオンの分離において支配的であった時、溶離液濃度（対数）と陽イオン類の保持時間（対数）の間には、直線関係が成立するもので、その傾きは価数に依存することが知られている[18]。

得られた結果は、Fig. 3-2-1-Bに示すように、硫酸銅溶離液の濃度の対数と各陽イオンの保持時間の対数の間には良好な直線関係が認められ、その傾きは、1価陽イオン間及び2価陽イオン間において各々等しく、2価陽イオン類の傾きは、1価陽イオン類のその約2倍であったことから、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の分離機構は、主として陽イオン交換作用に基づいていることが明らかとなった。すなわち、溶離液中の $Cu^{2+}$ は、陽イオン交換における溶離イオンとして作用していることが分かったが、前述のように、 $H^+$ の保持時間は溶離液中の硫酸銅の濃度増大により大きな変化がなかったことから、陽イオン交換とは異なった作用に基づいて分離が進行していることを示唆するものであった。

以上の結果、 $H^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の保持時間の観点から、最適な硫酸銅濃度は0.7 mMであると判断した。

### 3.2.3.1.2 溶離液pHの影響

次に、陽イオン交換による $H^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離計測における溶離液中の硫酸の濃度の影響について検討した。その結果をFig. 3-2-2-Aに、また、硫酸の濃度（対数）と各陽イオンの保持時間（対数）の関係をFig. 3-2-2-Bに示す。結果、溶離液中の硫酸濃度の増大により、 $H^+$ の保持時間は減少したが、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の保持時間は殆ど変化しなかった。これは、溶離液中の硫酸濃度の変化（0.05 mMから0.1 mM）によってシラノール基の解離状態が変化したためと考えられるが、その詳細は明らかではない。

以上の結果、Fig. 3-2-2に示すように、 $H^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の保持時間

の観点から、最適な硫酸濃度は0.05-0.06 mMであり、Fig. 3-2-3-Aに示すように、 $H^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類は約15分で同時分離計測できることが分かった。

### 3.2.3.2 アルカリ度、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の同時分離

上記の最適分離条件において、1価陽イオン類及び2価陽イオン類に加え、アルカリ度の同時分離計測が可能であった。アルカリ度の保持時間は、溶離液中の硫酸濃度の増大による $H^+$ の保持時間の減少と同様に、減少した。本法におけるアルカリ度のピークは、 $H^+$ の負のピークがベースラインに戻った直後に正のピークとして検出され、その当量当たりのピーク感度は、 $H^+$ のそれと同じであったことから、試料中のアルカリ度成分と固定相の $H^+$ との酸塩基中和反応に基づく分離と検出に基づいているものと考えられた。

以上の結果から、Fig. 3-2-3-Bに示すように、最適分離条件下において、アルカリ度、1価陽イオン類及び2価陽イオン類は約15分で同時分離計測できることが分かった。

しかしながら、Fig. 3-2-3に示すように、この分離条件下においては、 $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ 等の2価陽イオン類の相互分離は達成されなかったため、以下の実験では、溶離液中に18-crown-6を添加し、これによる $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ に対する錯形成能の違いを利用した分離法について検討した。

### 3.2.3.3 $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ の分離における溶離液中の18-crown-6の影響

1価陽イオン類及び2価陽イオン類 ( $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ ) の分離における18-crown-6の影響について検討した。その結果、Fig. 3-2-4に示すように、0.7mM硫酸銅、0.06mM硫酸溶離液中の18-crown-6の濃度の増大により、1価陽イオン類及び2価陽イオン類との間の錯形成に基づいて保持時間は増大した。特に、錯形成能が大きい $K^+$ は、保持時間の増大効果が大きく、共存する $H^+$ 、1価陽イオン類及び2価陽イオン類から相互分離できた。しかしながら、Fig. 3-2-5-A、-Bに示すように、 $K^+$ の負のピーク形状はその保持時間の増大に伴ってブロードとなり、アルカリ度の正のピークを妨害する事が分かった。したがって、 $K^+$ が存在する試料における18-crown-6の使用は、 $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ の相互分離のためには不適切であると考えられた。

そこで、以後の実験では、18-crown-6を含まない0.7 mM硫酸銅濃度及び0.06 mM 硫酸を最適分離条件としたが、今後は、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等に対して選択性の大きく異なる錯形成剤の使用についての検討を行う予定である。

いずれにしても、2価陽イオン類である $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ の完全分離は0.7 mM硫酸銅濃度及び0.06 mM硫酸を用いる溶離において達成されなかったが、1価陽イオン間及び2価陽イオン間の当量当たりの検出感度が各々等しくなるという間接吸光検出の特徴を利用することにより、 $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ の当量検出感度は等しくなることから、JIS K 0400によるカルシウム及びマグネシウムの合計量の定量法[45]における「硬度」として計算可能であった。そこ

で、本論文では、 $Mg^{2+}$ 及び $Ca^{2+}$ のピークを硬度として扱うこととする。

#### 3.2.3.4 最適分離条件下における検量線

最適分離条件下において、 $H^+$ /アルカリ度、1価陽イオン類及び2価陽イオン類の検量線は、0.1から1.0 mMの間ですべて良好な直線性が得られた。なお、本法は間接吸光検出法を用いているため、Fig. 3-2-6-A, -Bに示すように、1価陽イオン及び2価陽イオン間の当量当たりの検出感度は等しく、2価陽イオンの検出感度は、1価陽イオンのその2倍の検出感度になるという特性を有している。

#### 3.2.3.5 最適分離条件下における検出限界、再現性及び回収率

最適分離条件下において、0.1 mMの $H^+$ /アルカリ度及び各0.5 mMの1価陽イオン類、2価陽イオン類を分離カラム内に導入して得られた値から、JIS K 0127[46]に従って計算された検出限界濃度（3.3 x 標準偏差/検量線の傾き）は、 $H^+$ に関して2.3  $\mu M$ 、アルカリ度に関して7.0  $\mu M$ 、 $Na^+$ に関して4.6  $\mu M$ 、 $NH_4^+$ に関して4.5  $\mu M$ 、 $K^+$ に関して2.3  $\mu M$ 、 $Mg^{2+}$ に関して3.3  $\mu M$ 、 $Ca^{2+}$ に関して4.3  $\mu M$ であり、良好な値であった。

最適分離条件下において、0.5 mMの $H^+$ /アルカリ度及び各2.5 mM 1価陽イオン類、2価陽イオン類を分離カラム内に導入して得られた保持時間の相対標準偏差（ $n=7$ ）は、 $H^+$ に関して0.9%、アルカリ度に関して0.7%、 $Na^+$ に関して0.7%、 $NH_4^+$ に関して0.5%、 $K^+$ に関して0.4%、 $Mg^{2+}$ に関して0.4%、 $Ca^{2+}$ に関して0.4%と良好な値であった。一方、ピーク面積の相対標準偏差（ $n=7$ ）は、 $H^+$ に関して0.8%、アルカリ度に関して0.5%、 $Na^+$ に関して1.4%、 $NH_4^+$ に関して1.6%、 $K^+$ に関して0.9%、 $Mg^{2+}$ に関して1.0%、 $Ca^{2+}$ に関して1.4%と良好な値であった。

飲料水に対し、最終濃度が各々1 mMのアルカリ度( $HCO_3^-$ )、1価陽イオン類及び2価陽イオン類となるように添加した標準試料の平均回収率（ $n=5$ ）は、 $Na^+$ に関して100%、 $NH_4^+$ に関して101%、 $K^+$ に関して99%、アルカリ度に関して104%であった。また、酸性雨水に対して最終濃度が1 mMの $H^+$ となるように添加した標準試料の平均回収率（ $n=5$ ）は97%と良好な結果であった。

以上の結果から、溶離液として0.7 mM硫酸銅、0.06 mM硫酸（pH 4.1）を用いることにより、以下に示すように、 $H^+$ /アルカリ度の濃度は1価陽イオン類及び2価陽イオン類と共に同時分離計測でき、本法が様々な水試料への適応が可能なことを示した。

#### 3.2.3.6 実際水試料への適応

本法を7種類の酸性実際水試料（2種類の温泉水、3種類の河川水及び2種類の雨水）及び7種類の中性及びアルカリ性実際水試料（1種類の温泉水、1種類の水道水及び5種類のミネラル飲料水）に対して適応した。得られた分析結果をTable. 3-2-1に示す。酸性実際水試料

のイオンクロマトグラム (Fig. 3-2-7のA, B) 及びアルカリ性実際水試料のイオンクロマトグラム (Fig. 3-2-7のC, D) から明らかのように、すべて良好な分離結果が得られた。そこで、これらの分離結果を踏まえ、本法と公定法 (pHガラス電極を用いる電位差法) [29]による  $H^+$  の測定値を比較検討した。その結果、Fig. 3-2-8-Aに示すように、種々な実際水試料に関して良好な相関性が得られたことから、本法は $H^+$ 濃度の簡便な測定法であることが明らかとなった。

一方、本法と公定法 (pHガラス電極を用いる滴定法) [29]によるアルカリ度の測定値を比較検討した。その結果、Fig. 3-2-8-Bに示すように、すべての実際水試料に関して良好な相関性が得られたことから、本法はアルカリ度の簡便な測定法であることが明らかとなった。

なお、本法によるアルカリ度の測定は、分離カラム中に存在するpH4.0の溶離液との酸・塩基中和反応に基づいているので、公定法におけるpH値 (4.8) と異なっているが、実際試料への適用において得られた値はほぼ同じであったことから、水質評価の観点から問題はないものと考えている。

#### 3.2.4 結論

以上の結果から、本法は種々な実際水試料中の $H^+$ 濃度/アルカリ度、1価陽イオンの濃度及び硬度の同時分析に適応できる簡便な水質評価法であり、その有用性は明らかである。

また、今回検討した実際水試料への適用における本法と公定法による測定値の間には良好な相関性が得られているが、今後は本法の適用範囲の拡大に繋がる応用研究を進めることにしている。

Table 3-2-1 Analytical result of environmental samples

Environmental sample	Concentration / mM					
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup> (pH)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Acidic hot spring water (1)(×10)	0.229		0.072	0.339	0.812	3.090
Acidic hot spring water (2)(×10)	0.242		0.064	0.333	0.938	3.028
Acidic hot spring water (3)(×10)	0.232		0.076	0.331	1.170	3.329
Acidic river water (1)(×10)	0.188	0.010	0.060	0.252	0.678	2.932
Acidic river water (2)(×10)	0.190	0.005	0.058	0.250	0.700	3.169
Acidic river water (3)(×10)	0.518	0.039	0.015	0.796	0.469	3.155
Acidic rain water (1)	0.076		0.002	0.017	0.134	3.874
Acidic rain water (2)	0.069			0.015	0.096	4.016
Tap water	0.343		0.045	0.244		0.418
Natural mineral water (1)	0.531		0.175	0.654		1.158
Natural mineral water (2)	0.620		0.006	0.220		0.737
Natural mineral water (3)	0.024			0.309		0.491
Natural mineral water (4)	0.398		0.056	0.633		1.369
Natural mineral water (5)	0.554		0.154	0.391		0.517
Alkaline hot spring water	1.556			0.077		0.708

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-1

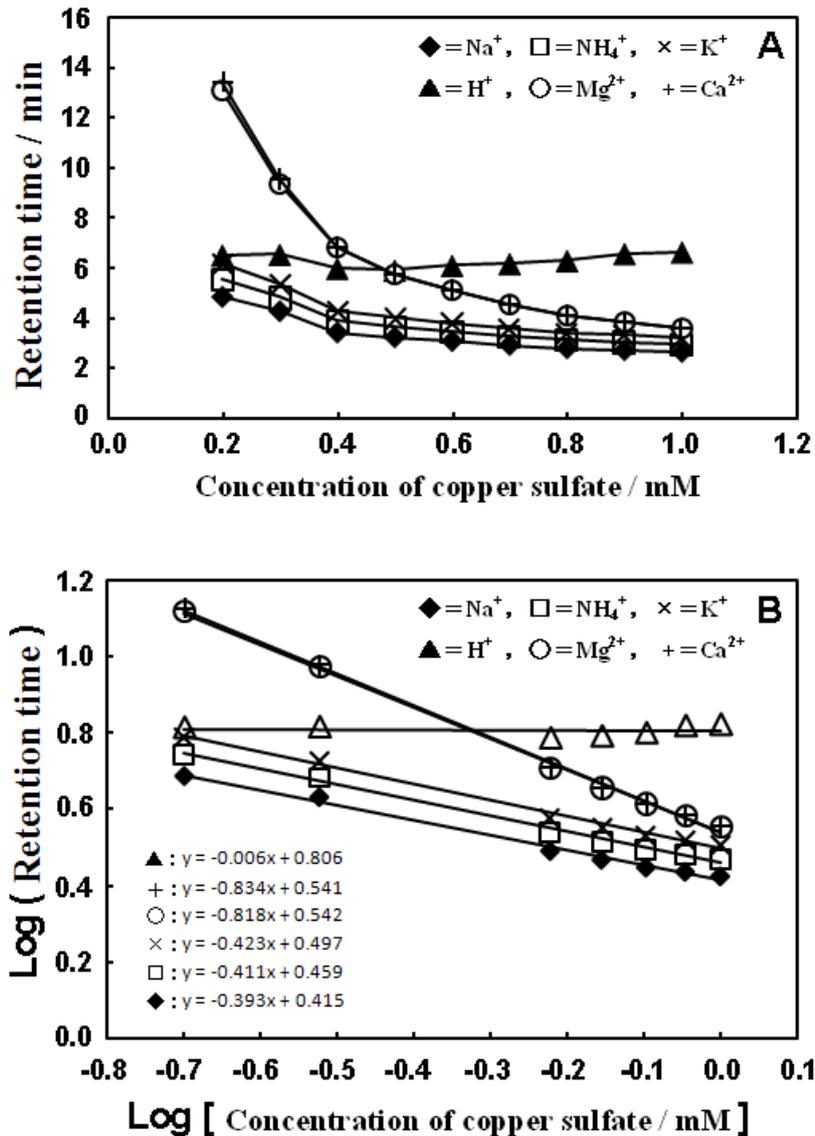


Fig. 3-2-1 Effect of concentration of copper sulfate in eluent on retention times of mono- and divalent cations

Conditions

Separation column: Develosil 30-5 (4.6 mm(ID)×150 mm); Column temperature: 35 °C; Flow rate: 1.5 ml/min; Injected sample: a mixture of 1.0 mM NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Injection volume: 30μL

- (A) Relationship between retention time and copper sulfate concentration in eluent.
- (B) Relationship between retention time (log) and copper sulfate concentration in eluent (log).

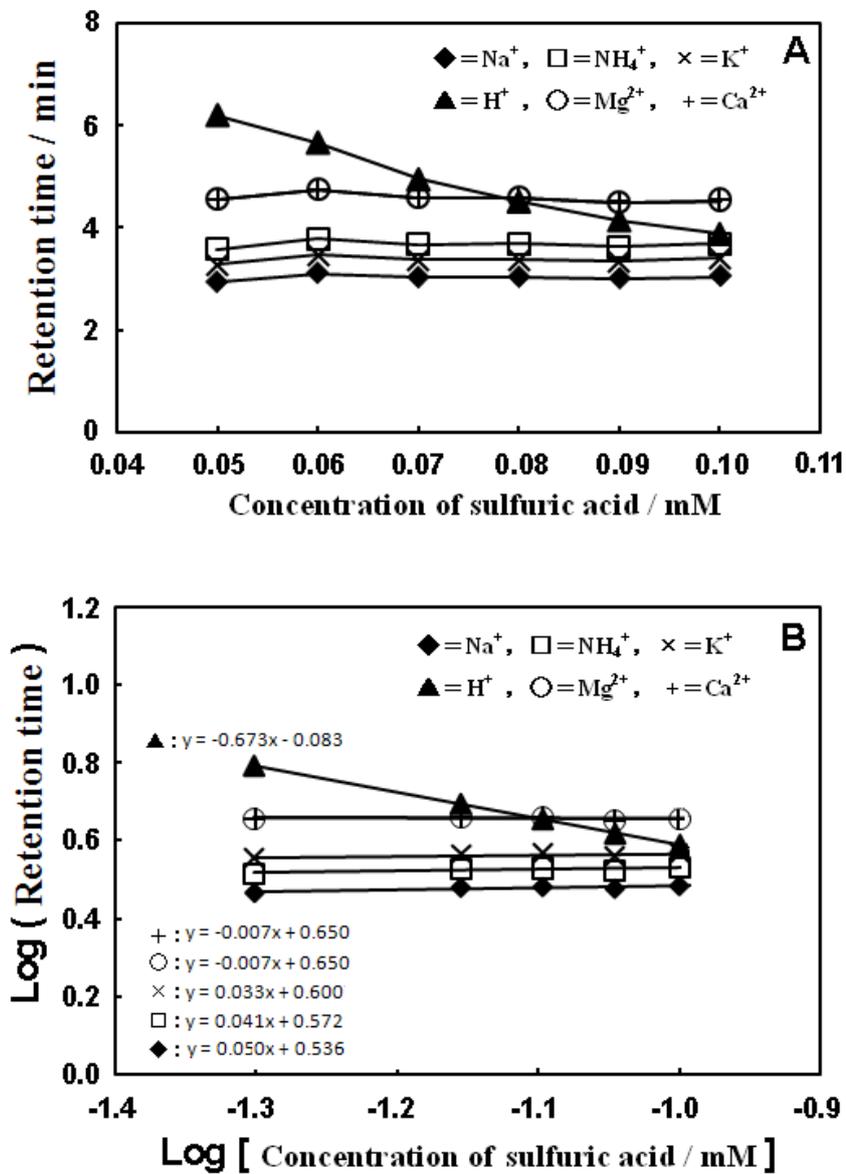


Fig. 3-2-2 Effect of pH in eluent on retention times of mono- and divalent cations

Conditions

- (A) Relationship between retention time and sulfuric acid concentration in eluent.
- (B) Relationship between retention time (log) and sulfuric acid concentration in eluent (log).

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-1

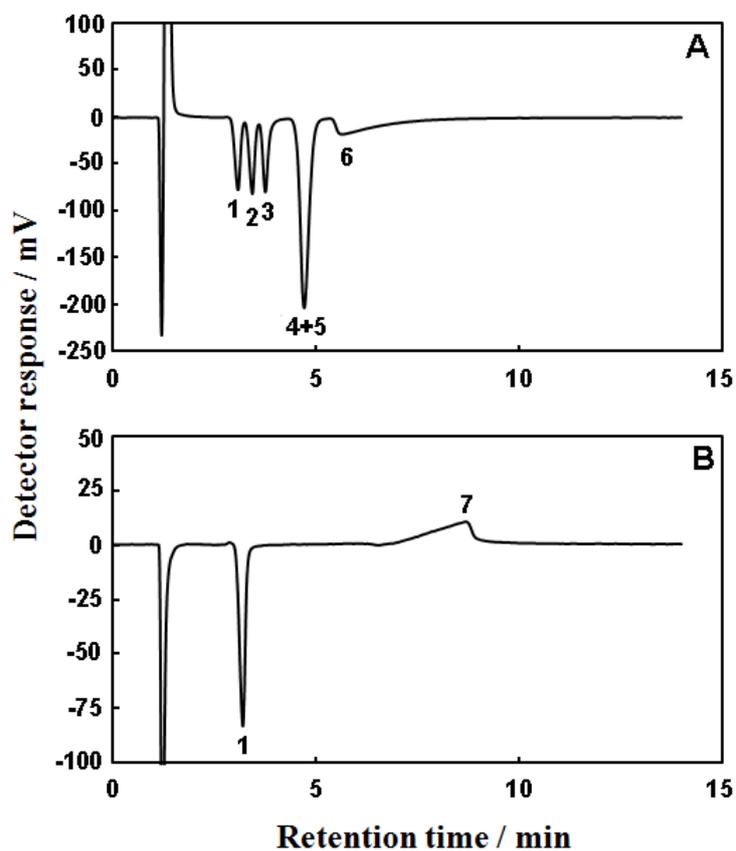


Fig. 3-2-3 Ion chromatograms of mono-, divalent cations and acidity ( $\text{H}^+$ ) / alkalinity ( $\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) using optimized chromatographic conditions.

#### Conditions

Eluent: 0.7 mM copper sulfate and 0.06 mM sulfuric acid (pH 4.0); Injected sample: a mixture of 1.0 mM NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaHCO}_3$ ; Peak number: 1= $\text{Na}^+$ , 2= $\text{NH}_4^+$ , 3= $\text{K}^+$ , 4= $\text{Mg}^{2+}$ , 5= $\text{Ca}^{2+}$ , 6= $\text{H}^+$ , 7= $\text{HCO}_3^-$

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-2

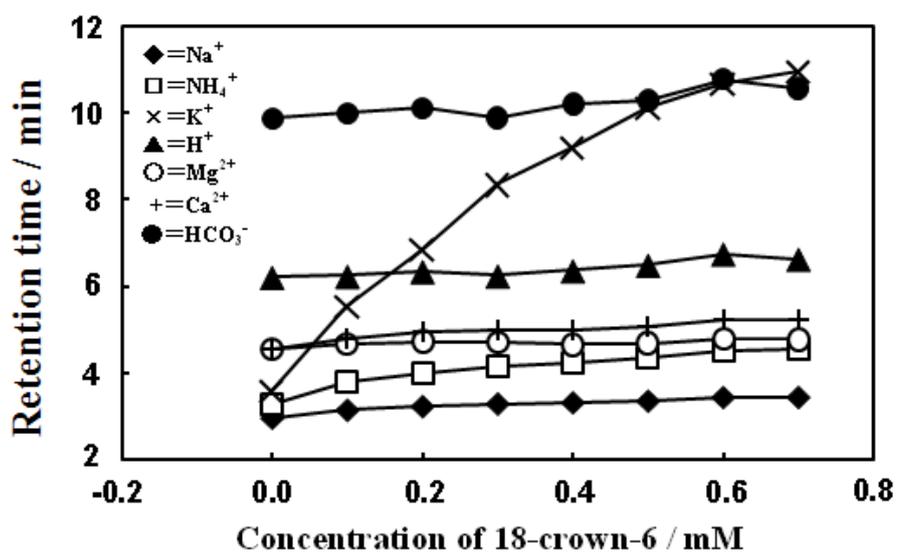


Fig. 3-2-4 Effect of 18-crown-6 in eluent on retention times of mono- and divalent cations  
 The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-2

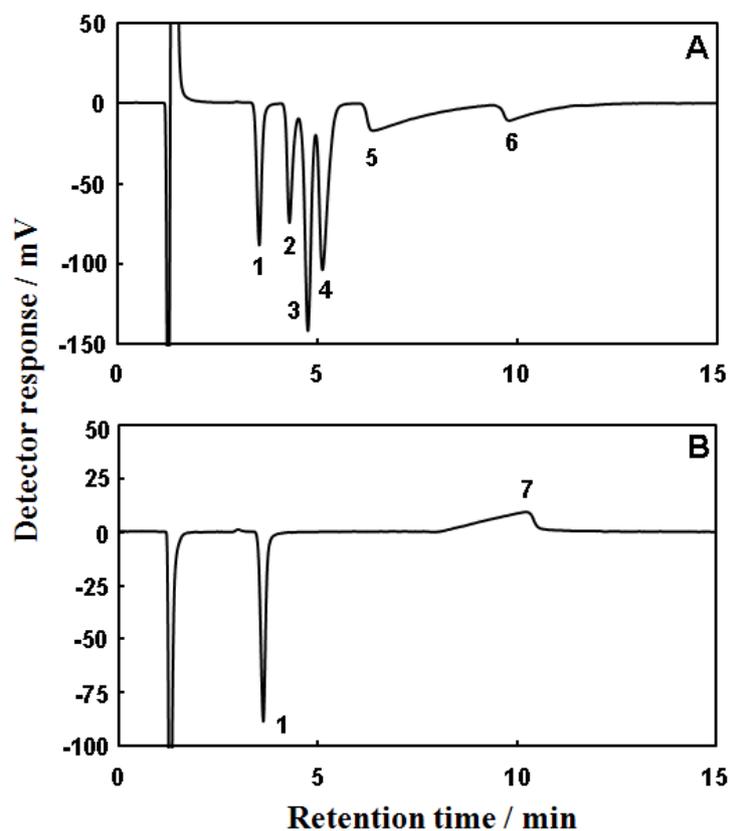


Fig. 3-2-5 Ion chromatograms of mono-, divalent cations and acidity ( $\text{H}^+$ ) / alkalinity ( $\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) using optimized chromatographic conditions.

#### Conditions

Eluent: 0.7 mM copper sulfate, 0.06 mM sulfuric acid and 0.6 mM 18-crown-6 (pH 4.0); Injected sample: a mixture of 1.0 mM NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaHCO}_3$ ; Peak number: 1= $\text{Na}^+$ , 2= $\text{NH}_4^+$ , 3= $\text{K}^+$ , 4= $\text{Mg}^{2+}$ , 5= $\text{Ca}^{2+}$ , 6= $\text{H}^+$ , 7= $\text{HCO}_3^-$

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-4

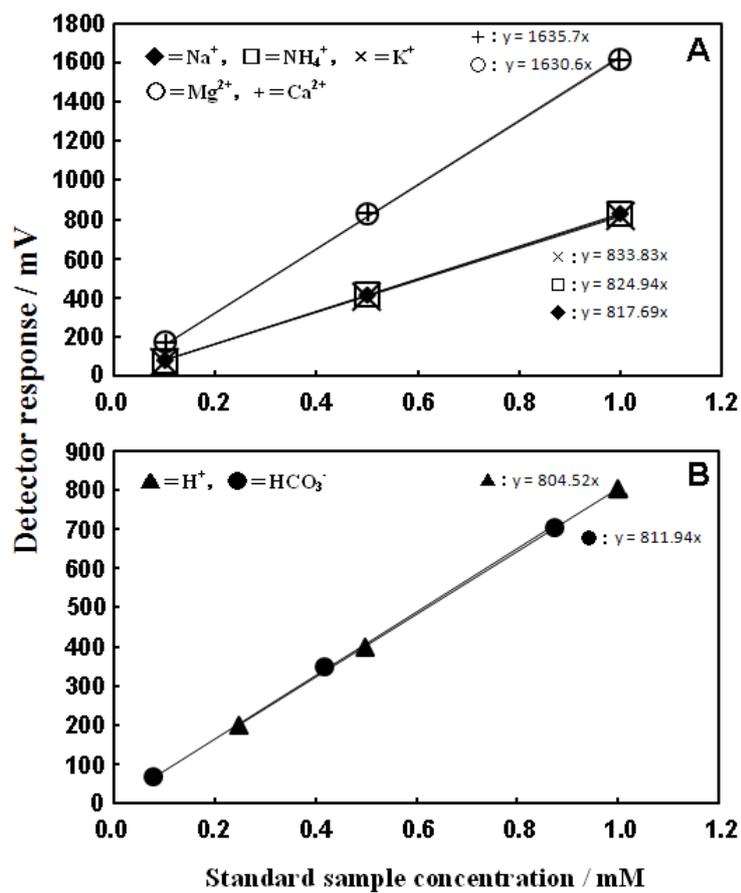


Fig. 3-2-6 calibration graphs of mono-, divalent cations and acidity ( $H^+$ ) / alkalinity ( $OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ )

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-2

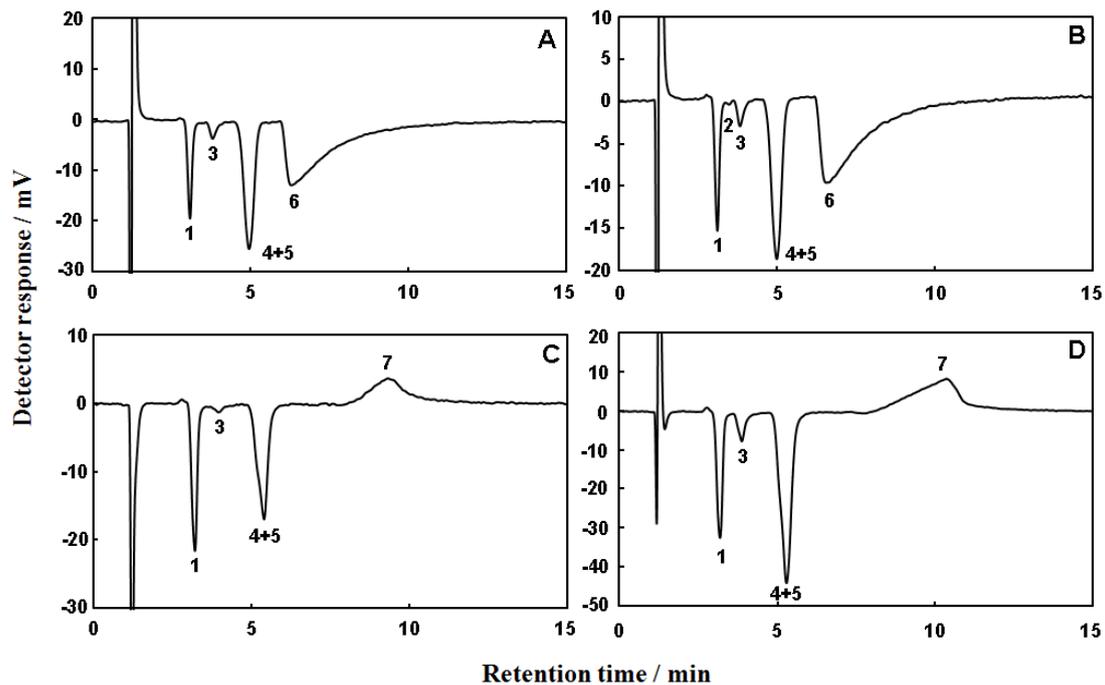


Fig. 3-2-7 Ion chromatograms of mono- and divalent cations and acidity ( $\text{H}^+$ ) / alkalinity ( $\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) in several practical samples obtained using optimized chromatographic

#### Conditions

Environmental samples: A=Acidic hot spring water in Gunma prefecture, B= Acidic river water in Gunma prefecture, C=Tap water in Hiroshima prefecture, D=Natural mineral water; Peak number: 1 =  $\text{Na}^+$ , 2 =  $\text{NH}_4^+$ , 3 =  $\text{K}^+$ , 4 =  $\text{Mg}^{2+}$ , 5 =  $\text{Ca}^{2+}$ , 6 =  $\text{H}^+$ , 7 =Alkalinity

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-2

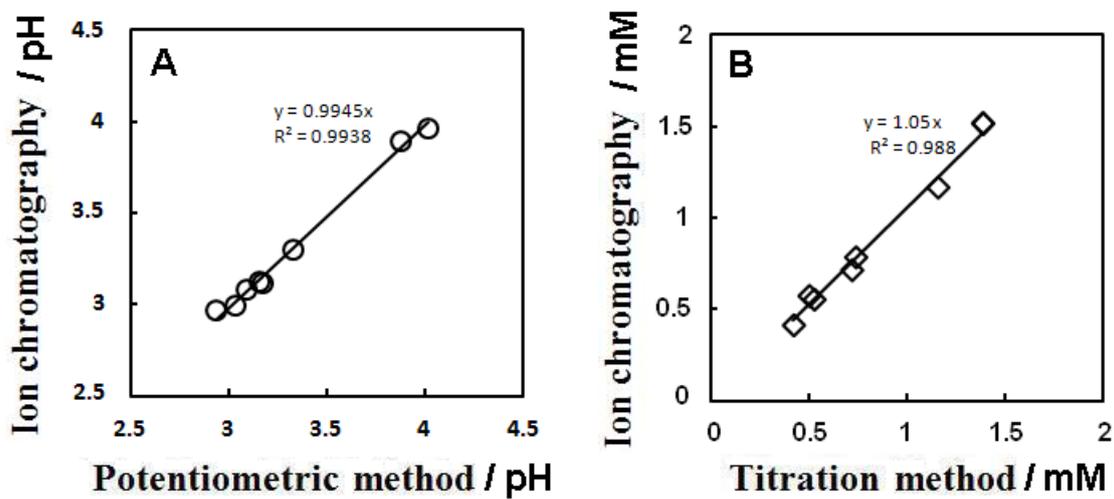


Fig. 3-2-8 Relationship between acidity ( $H^+$ ) or alkalinity ( $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ) in several practical samples obtained using ion chromatographic method and the Standard method.

A: Acidity / pH

B: Alkalinity / mM

The chromatographic conditions are the same as in Fig. 3-2-2

## 第4章 水溶離液を用いる紫外可視吸光検出イオン排除型イオンクロマトグラフィーによる栄養塩の逐次分離定量法の開発とその応用

### 4.1 緒言

1.10において述べたように、環境水中の⑤無機イオン性栄養塩類{ $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  (アオコの生成に必要な無機窒素源),  $\text{HCO}_3^-$  (生物学的硝化に必要な無機炭素源), リン酸イオン (アオコの生成に必要な無機リン源), ケイ酸イオン (珪藻類の主な無機ケイ酸源)}は産業・農業・工業・人間活動に由来する排水中に多く含まれるため、環境中にも多く存在するため、イオンバランスの観点から非常に重要である。また、それらのイオン性栄養塩類による水圏の富栄養化は深刻な水環境問題として広く認識されているため、それらのイオン種のモニタリングは水質評価を行う上でも重要である。

一般的にそれらの富栄養化に関する無機イオン成分は従来、公定法を用いて各々個別に定量されている。

そこで本研究では、一つのイオンクロマトグラフ (IC) システムを用い、富栄養化に関する無機イオン成分の同時もしくは逐次分離計測を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外・可視吸光検出イオン排除型 IC に関する検討を行った。

本 IC システムは異なる 4 種類のイオン排除クロマトグラフィー (IEC) から構成され、 $\text{NH}_4^+$  の分離計測のための直列に接続された OH<sup>-</sup> 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm),  $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  の分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm),  $\text{HCO}_3^-$  の分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC (210 nm) 及びリン酸イオン及びケイ酸イオンの分離計測のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる可視吸光検出型 IEC (700 nm) である[47-55]。これらの IEC は 3 つの 6 方カラム切り替えバルブを用いて接続された。本 IEC システムは検量線の直線性、再現性、検出限界及び添加回収率について検討され、良好な結果が得られた。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 IC装置

Fig. 4-1, 4-2 及び4-3に示すように、本IECシステムは、溶離液送液用ポンプ (Tosoh IC-2001), カラム用恒温槽 (Tosoh CO-8020), 210 nm及び700 nmに設定された2機の紫外可視吸光検出器 (Tosoh UV-8020) 及びデータ処理のためのICワークステーション (Tosoh IC-WS data processor), 各無機イオン性の栄養塩類の分離に適したカラムを選択するため

の3つの6方カラム切り替えバルブ、リン酸イオン及びケイ酸イオンの検出のためのモリブデンブルー法における発色試薬 (50 mM 硫酸-10 mM モリブデン酸ナトリウム) の送液ポンプ (Tosoh DP-8020) 及び還元試薬 (50 mM アスコルビン酸) の送液ポンプ (SHIMADZU LC-10AD) から構成される。また、モリブデンブルー法における反応試薬及び還元剤のための反応コイルは各々6 mのピーク製のチューブ (内径0.25 mm) を用いて製作された。

#### 4.2.2 分離カラム

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , リン酸イオン及びケイ酸イオンの分離のために東ソー製の $\text{H}^+$ 型の弱酸性陽イオン交換樹脂が充填されたTSKgel SuperIC-A/C (6 mm I.D.  $\times$  150 mm) を用いた。 $\text{NH}_4^+$ の分離のために東ソー製の $\text{OH}^-$ 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂が充填されたTSKgel DEAE-5PW (6 mm I.D.  $\times$  150 mm) を用いた。紫外検出のためのI型への変換のために東ソー製TSKgel SAX (4.6 mm I.D.  $\times$  50 mm) を用いた。これらのカラムは恒温槽内で40 °Cで保持された。

#### 4.2.3 試薬

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  及び  $\text{NH}_4^+$ の標準溶液として、和光製特級の塩化物塩を用いて各0.1 M溶液を調製した。リン酸イオン及びケイ酸イオンの標準溶液として、同社製の1000 ppmのリン酸標準液及びケイ酸標準液を用いた。モリブデン青法における発色試薬として同社製容量分析用試薬の1.0 M硫酸及び特級試薬のモリブデン酸ナトリウムを用いて調整された0.1 M溶液を、還元試薬として同社製特級のアスコルビン酸ナトリウムを用いて調整された0.1 M溶液を用いた。これらを目的に応じて適宜希釈して使用した。

#### 4.2.4 河川水試料

本研究では実際水試料として河川水(黒瀬川: 広島県2級河川)及び東広島市の下水処理場からの処理水を用いた。試料は、採水後、孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE, Advantec製) によりろ過し、6°Cで冷蔵保存した。

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 $\text{NH}_4^+$ の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型 IC

Fig. 4-1に示すように、実線で示した流路を用いて $\text{NH}_4^+$ の分離定量をおこなった。 $\text{NH}_4^+$ は $\text{OH}^-$ 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム (column-C) によって $\text{pK}_b$ の強さに依存したイオン排除作用によって他の陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) から分離した。その後、直列に接続されたI型の強塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム (column-D) によって $\text{OH}^-$ 型からI型に変換され、紫外可視吸光検出器 (210 nm) を用いて検出した。[47-50]

#### 4.3.2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型IC

Fig. 4-2に示すように、実線で示した流路を用いてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の分離定量をおこなった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>はH<sup>+</sup>型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム (column-A) によってpK<sub>a</sub>の強さに依存したイオン排除作用によって分離した後、紫外可視吸光検出器 (210 nm) を用いて選択的に検出した。[47, 51]

#### 4.3.3 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の分離定量のための紫外吸光検出イオン排除型IC

Fig. 4-3に示すように、実線で示した流路を用いてHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の分離定量をおこなった。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>はH<sup>+</sup>型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム (column-A) によってpK<sub>a</sub>の強さに依存したイオン排除作用によって他の陰イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) から分離され、その後、直列に接続されたΓ型の強塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム (column-B) によってH<sup>+</sup>型からΓ型に変換され、紫外可視吸光検出器 (210 nm) を用いて検出した。[47]

#### 4.3.4 リン酸イオン及びケイ酸イオンの分離定量のための可視吸光検出イオン排除型IC

Fig. 4-2に示すように、実線で示した流路を用いてリン酸イオン及びケイ酸イオンの分離定量をおこなった。リン酸イオン及びケイ酸イオンはH<sup>+</sup>型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム (column-A) によってpK<sub>a</sub>の強さに依存したイオン排除作用によって他の陰イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) から分離され、その後、発色試薬 (50 mM 硫酸-10 mM モリブデン酸ナトリウム) 及び還元試薬 (50 mM アスコルビン酸) を用いるモリブデン青法によって紫外可視吸光検出器 (700 nm) を用いて選択的に検出した。[51-55]

#### 4.3.5 最適分離条件下における検量線、検出限界、再現性及び回収率

最適分離条件下におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, リン酸イオン及びケイ酸イオンの検量線はそれぞれ0.01–1.0 mM及び0–5 ppmの間で各々良好な直線性を示した (r<sup>2</sup> = 0.9900–1.0000)。

最適分離条件下における検出限界濃度は、0.1 mMのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>及び0.5 ppmのリン酸イオン及びケイ酸イオンを分離カラム内に導入して得られた各々のピーク面積から計算された結果、S/N=3において、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 0.10 μM, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 0.24 μM, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 0.44 μM, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 0.51 μM, リン酸イオン = 3.40 μM及びケイ酸イオン = 2.20 μMであった。

最適分離条件下におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, リン酸イオン及びケイ酸イオンのピーク面積の相対標準偏差 (n = 10) は0.36–1.06%と良好な値が得られた。

河川水に対して0.5 mMのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び2 ppmのリン酸、ケイ酸を1%の割合で添加した際の平均回収率は97–99.9%と良好な結果であった。

#### 4.3.6 実際試料への適応

本ICシステムを下水処理施設が敷設された黒瀬川に適応した結果, Fig. 4-4に示すように, 良好なクロマトグラムが得られた.

以上の結果から, 本法は種々な実際水試料中の無機イオン性栄養塩類の逐次分離定量に適応でき, 水質モニタリング法としての有用性は明らかである.

#### 4.4 結論

以上の結果, 本 IC を適応することにより, 中小都市河川水中に含まれる  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , リン酸イオン及びケイ酸イオンの逐次分離定量が可能であるため, 環境水中のイオン性栄養塩類のモニタリングに対し, 非常に有用な方法であることが実証された. また, 本法を用いた一般的な中小都市河川の水質評価に関しては第 6 章にて述べる.

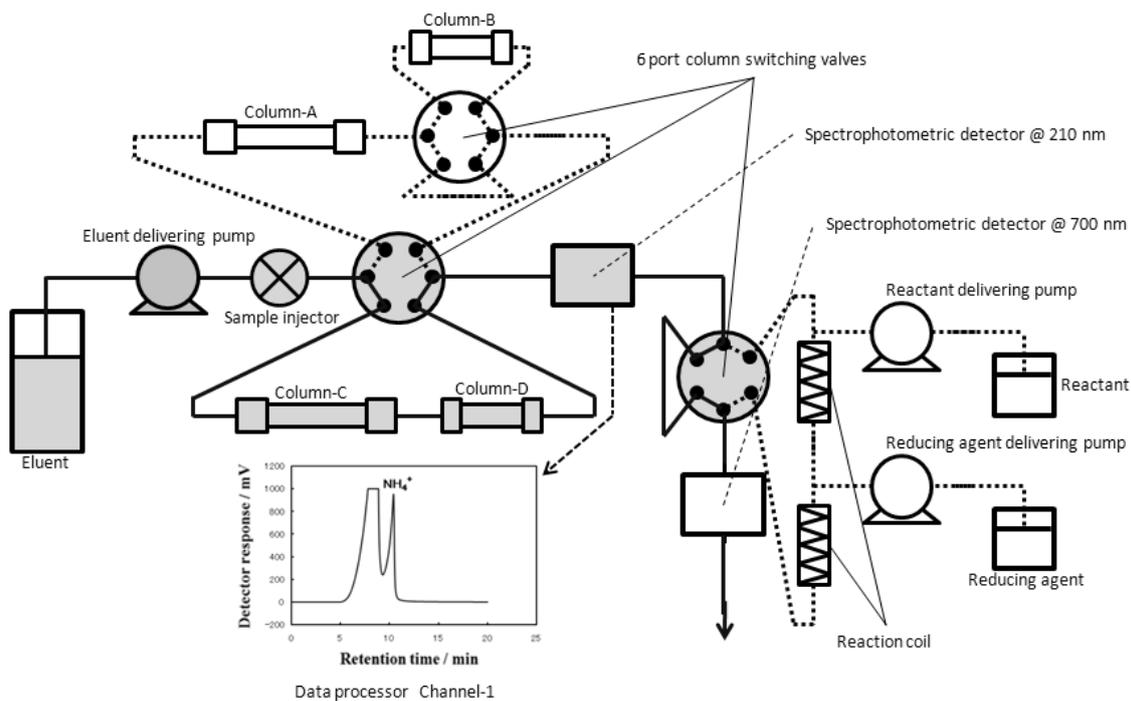


Fig. 4-1 Schematic diagram for determining  $\text{NH}_4^+$  and Typical ion-exclusion chromatograms of  $\text{NH}_4^+$ .

#### Conditions

Eluent; water, Flow rate of eluent delivering pump; 0.4 mL/min, Column-C (separation column); TSKgel-DEAE-5PW (6mm I.D.  $\times$  150 mm), Column-D (UV-conversion column); TSKgel-SAX (6mm I.D.  $\times$  40 mm), Column temperature; 40°C, Length of reaction coils; 6.0 m.

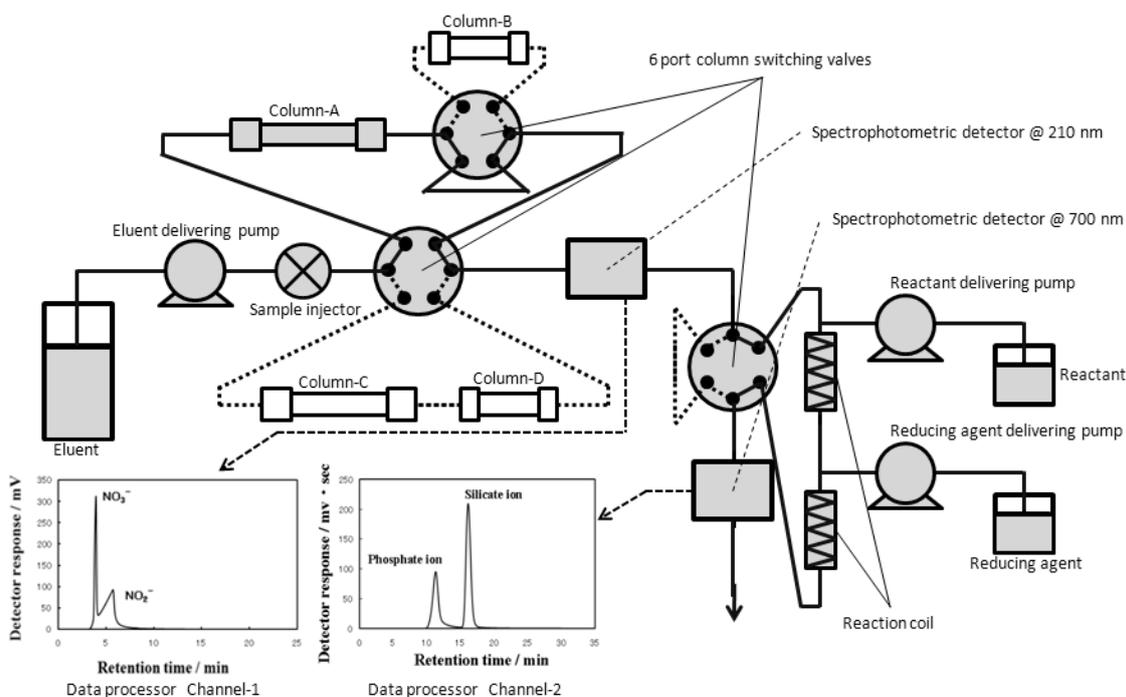


Fig. 4-2 Schematic diagram for determining  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , phosphate and silicate ion and Typical ion-exclusion chromatograms of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , phosphate and silicate ion.

#### Conditions

Eluent; water, Flow rate of eluent delivering pump; 0.4 mL/min, Flow rate of reactant delivering pump; 0.2 mL/min, Flow rate of reducing agent delivering pump; 0.2 mL/min, Column-A (separation column); TSKgel-Super-IC-A/C (6mm I.D.  $\times$  150 mm), Column temperature; 40°C, Length of reaction coils; 6.0 m.

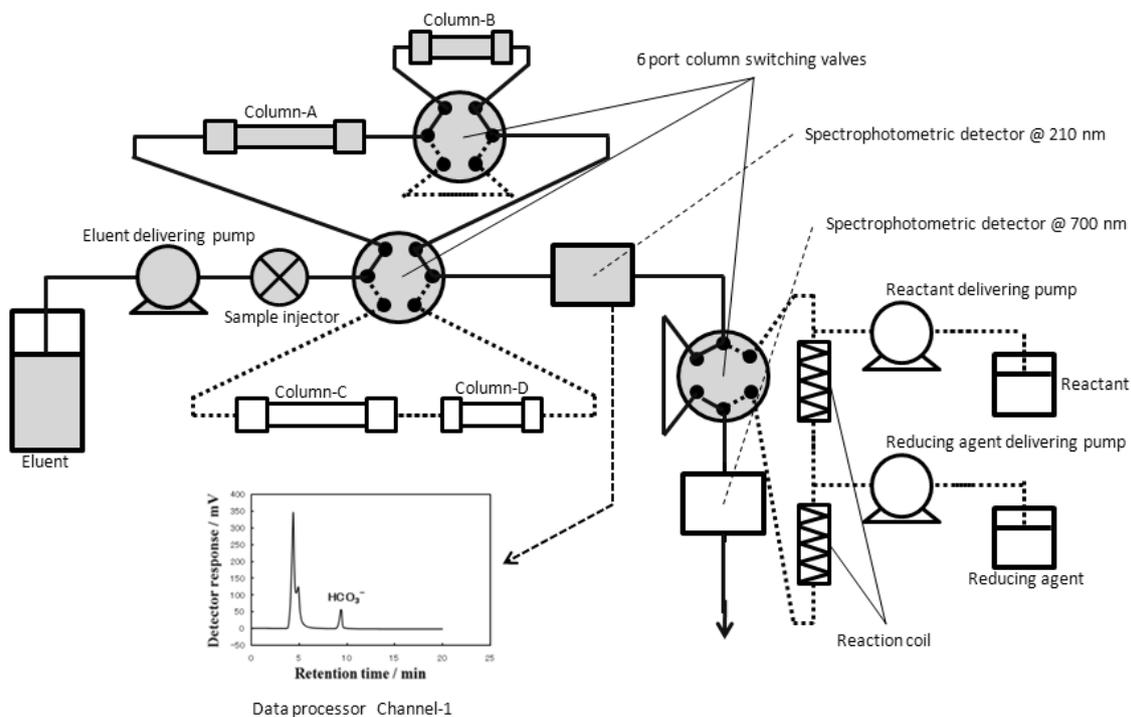


Fig. 4-3 Schematic diagram for determining  $\text{HCO}_3^-$  and Typical ion-exclusion chromatograms of  $\text{HCO}_3^-$ .

#### Conditions

Eluent: water, Flow rate of eluent delivering pump: 0.4 mL/min, Column-A (separation column); TSKgel-Super-IC-A/C (6mm I.D. × 150 mm), Column-B (UV-conversion column); TSKgel-SAX (6mm I.D. × 40 mm), Column temperature; 40°C.

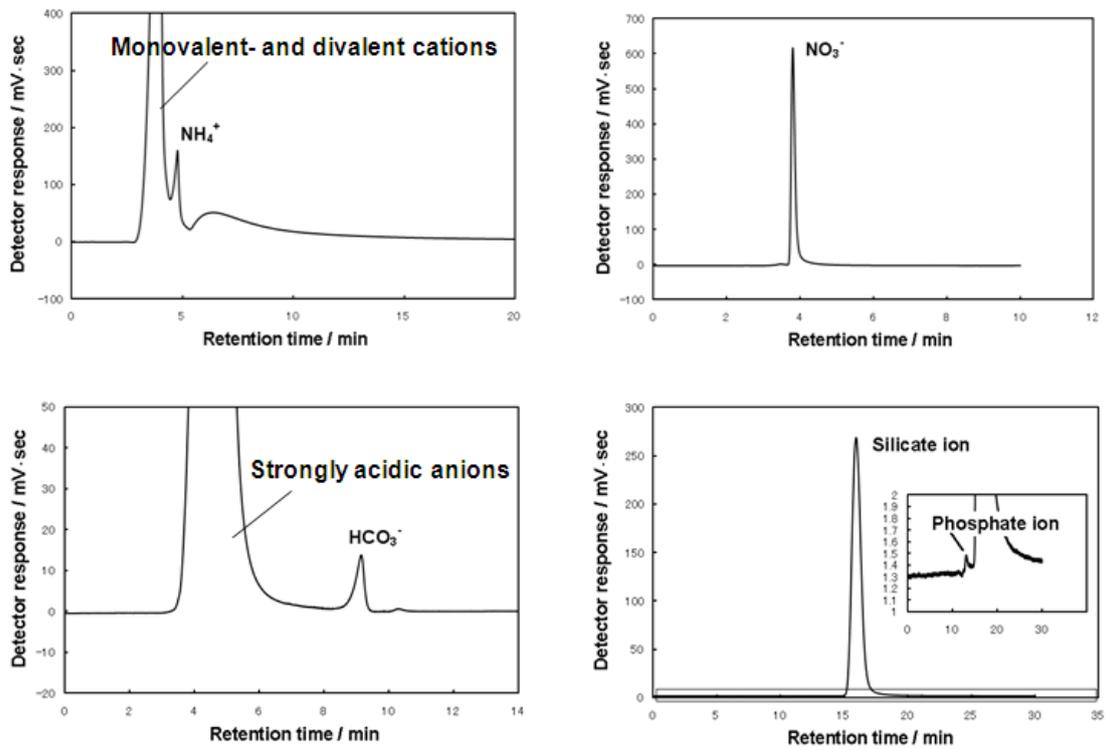


Fig. 4-4 A typical ion-exclusion chromatograms of eutrophication components found in the Kurose-river watershed collected at western Japan.

Other conditions are same as in Fig. 4-1, 2, 3.

## 第5章 陰イオンの分離定量のための両性化合物を物理修飾した ODS-シリカカラム及び水分離液を用いる導電率検出静電型イオンクロマトグラフィーの開発

### 5.1 緒言

本研究の第2章から第4章において、一般的な陰イオン及び陽イオンの分離計測のための IEC/CEC, 酸度/アルカリ度の分離計測のための CEC 及び無機イオン性栄養塩類の分離計測のためのカラム切り替えバルブの敷設された IEC が各々開発された。これらは、従来の IC に比べ種々なイオン種の同時分離計測が可能であり、近年の最も一般的な IC システムである DIONEX 製の IC のように非常に高価な溶離液ジェネレーターや電気的サプレッサーを必要としないノンサプレッサー型 IC であることから、安価な IC システムである。また、後述の第6章において、種々な国内外の環境試料における水質評価に適応可能であるという観点から、従来の IC には無い非常に優れた能力を有する IC 法であると考えられる。

しかしながら、電気的サプレッサーを使用する DIONEX 製の IC による陰イオンの分離には溶離液に NaOH 等を、陽イオンの分離には H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等を用い、試料の分離後にサプレッサーによって溶離液は H<sub>2</sub>O に変換されるため、バックグラウンド導電率は 0 に近く、一方試料陰イオンは各々の酸に、陽イオンは各々の水酸化物に変換されるため、非常に高感度な検出が可能となるなどの利点を有する。つまり、サプレッサー型 IC は、溶離液に水を用い、陰イオンを酸として、陽イオンを水酸化物として高感度に検出しており、究極的な IC は、水を用いる IC である。

そこで、我々の研究室では、古月及び田中らによって報告された溶離液として水のみを用い、サプレッサーを必要としない静電型イオンクロマトグラフィー (Electrostatic Ion Chromatography: EIC) について以下のような研究目的に基づいて研究を進めた。[56-60]

すなわち、本研究の目的は、3 つあり、一つは分離カラムとして逆相型のシリカ系分離カラムに両性界面活性剤 3-[(3-cholamidopropyl)dimethylammonio]propanesulfonate (CHAPS) をダイナミック修飾したものを用い、溶離液として水だけを用い、種々な陰イオン及び陽イオンをそのイオン対として分離し、導電率検出する簡便な EIC についての基礎的な検討を行うことである。

次に、実際試料への応用における有用性を明らかにすることにある。

最後に、これまでの EIC に比べて更なる高感度化を実現するためのイオン当量電気伝導度の高い H<sup>+</sup>型の導電率増大カラムを用いる高感度化に関する検討を行うことである。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 装置

IC 装置として、東ソー製 IC-2001 型 IC 装置及びデータ解析と管理のためのワークステ

ーション（東ソー製 IC-WS）を用いた。分離液流量は 0.6 mL/min, 検出は導電率検出法, カラム温度は 40°C, サンプルループは 30  $\mu$ L であった。

### 5.2.2 イオン対変換カラム（プリカラム）

分離カラムの前に配置する変換プリカラムカラムとして、東ソー製 TSKgel SCX (6.0 mm ID×15 cm) を用いた。

本研究において用いた TSKgel SCX は、はじめに強酸である硫酸または 0.1~1 M 硝酸の水溶液を用いて酸型に再生した。その後、0.1 M 塩化ナトリウムの水溶液 100 mL を用いて、Na 型に変換した。

また、全ての再生についての流量は 0.1~0.6 mL/min とし、導電率によるベースラインが安定した時点で各工程が完了したと判断した。

### 5.2.3 分離カラム

分離カラムの比較検討として、野村化学製 Develosil RP-AQUEOUS-AR-5 (6.0 mm ID×15 cm; シリカ - C<sub>30</sub>), 化学物質評価研究機構製 L-column<sup>TM</sup>ODS (4.6 mm ID×15 cm; シリカ - C<sub>18</sub>), 東ソー製 TSKgel ODS-100S (6 mm I.D. × 150 mm)そして MERCK 製 Chromolith<sup>®</sup> Performance RP-8 endcapped (4.6 mm ID×10 cm), SeQuant 製 ZIC<sup>®</sup> - pHILIC (4.6 mm ID×15 cm) の 5 種類を用いた。ZIC<sup>®</sup> - pHILIC は多孔性メタクリレートビーズ表面に高極性両性イオン基を化学結合させたカラムである。その他 3 種類のカラムは、シリカ系カラムであり、両性イオン化合物をダイナミック修飾（物理吸着）して用いた。

また、予備実験の際の分離カラムとして、ハイテクリサーチ社製 BI-01 (4.6 mm ID×10 cm; カーボン) を用い、シリカ系カラムと同様にダイナミック修飾を行った。BI-01 のカラムマトリックスは、セラミックタイプの安定なグラファイト・カーボンである。

### 5.2.4 導電率増大カラム（ポストカラム）

分離カラムの後に配置する導電率増大カラムとして、TSKsuppress IC-A (1 mm I.D. × 50 mm) を用いた。

TSKsuppress IC-A は 1 M の硫酸を用いて H<sup>+</sup>型に変換した後、使用した。

### 5.2.5 試薬

陰イオンの分離検討において、イオン対として用いた標準試料は、和光製特級の硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ素酸、過塩素酸及び炭酸の Na<sup>+</sup>型、Li<sup>+</sup>型、K<sup>+</sup>型及 H<sup>+</sup>型を各々 0.1 M に調製し、適宜、希釈混合して用いた。両性界面活性剤は同仁化学製の CHAPS を用いた。

### 5.2.6 両性イオン化合物の修飾

分離カラムへの両性界面活性剤の修飾は、Hu[56-59]らの報告を参考に行った。すなわち、30 mMの両性界面活性剤水溶液 100 mLを用いて、流速 0.1~0.6 mL/min で分離カラム内に流し、導電率によるベースラインが安定した時点で修飾が完了したと判断した。この時のカラム内温度は 40°Cである。

### 5.2.5 実際試料の採取と測定操作

EIC の実際試料への応用実験には、黒瀬川（広島県 2 級河川）及び温泉（広島県 尾道市 『ふれあいの湯』）等の水を用いた。

採取した河川水及び温泉水試料は、直ちに 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター（Advantec 製；デイスミック-25HP 型）により除菌、ろ過後、冷蔵保存した。

標準試料及び上記の実際試料は、希釈することなく IC 装置に付設されているオートサンプラーにより分離カラム中に注入した。

## 5.3 結果及び考察

### 5.3.1 EIC における分離カラムの検討

CHAPS を修飾した ODS - シリカ、シリカ - C<sub>30</sub>、シリカ - C<sub>18</sub> モノリスカラム及び両性イオン化合物が化学結合されたポリマー基材の *p*HILIC カラムを用い、水を用いる溶離による陰イオン（対イオン：Na<sup>+</sup>型）の EIC 分離について検討した。

その結果、Fig.5-1 に示すように、各陰イオンの溶出順序は同様であったものの、分解能が大きく異なった分離結果が得られた。

分離カラムとして ODS - シリカカラム (Fig. 5-1-A) を用いた時、各陰イオンの分離は良好な結果であった。

分離カラムとして ODS - シリカモノリスカラム (Fig. 5-1-B) を用いた時、各陰イオンの保持時間は ODS - シリカカラムに比べて減少し、また各陰イオン間の分解能が低下した。これは、モノリスカラムの内部構造（ナノ構造）が大変複雑であることから、CHAPS が十分かつ均一に修飾されなかったことによるものと考えられるが、これについては、今後、修飾条件を検討する必要があるものと考えられた。

分離カラムとしてシリカ - C<sub>30</sub> カラム (Fig. 5-1-C) を用いた時、各陰イオンの保持時間は ODS - シリカカラムに比べて増大したものの、分解に関してはほぼ満足できる結果であった。これは、ODS - シリカに比べてカラムマトリックスの疎水性が高く、各イオン対の保持が強くなることによるものと考えられた。

一方、分離カラムとして *p*HILIC カラム (Fig. 5-1-D) を用いた時、各陰イオンの保持時間は検討した分離カラムの中で最も減少し、また各陰イオン間の分解能が低下した。これは、*p*HILIC のカラムマトリックスは親水性を有しているために、水溶離液を用いた場合でも各陰イオンの保持が小さいことによるものであると考えられるが、選択性（各陰イオン

間の分解能)は低く、水に代わる溶離液組成についての検討が必要と考えられる。

また、Fig. 5-1 中には掲載していないが、*p*HILIC カラムとの比較としてシリカ系 HILIC カラムによる検討も行った。

その結果、感度は良い(約 200  $\mu$ S/cm)ものの分離能が低く、ピークが一つ得られた。HILIC カラムに関して、分離能の点でシリカ系よりもポリマー系の素材カラムが EIC には適していることが分かった。

以上のことから、検討した分離カラムの中で感度、分離能の観点から ODS - シリカカラムによる分離結果が最も良好であり、陰イオンの EIC 分離に適用可能であることが分かった。しかしながら、その他の分離カラムについても、種々な陰イオン及び陽イオンがそのイオン対として分離されるだけのポテンシャルを有しているものと推定されるので、今後の適用に向けて更に検討する必要があるものと考えられた。

### 5.3.2 陰イオンの EIC におけるイオン対の影響

CHAPS を修飾した ODS - シリカカラムと水溶離液を用い、種々な陰イオンの分離挙動の検討を行った。検討したイオン対は、陰イオンの H<sup>+</sup>型、Li<sup>+</sup>型、Na<sup>+</sup>型及び K<sup>+</sup>型である。

種々な陰イオンの溶出挙動の検討の結果、Fig.5-2 に示すように Li<sup>+</sup> (Fig. 5-2-C)、Na<sup>+</sup> (Fig. 5-2-B) 及び K<sup>+</sup>型 (Fig. 5-2-D) のイオン対は、良好な分離を示したが、H<sup>+</sup>型 (Fig. 5-2-A) のイオン対のピークは殆ど検出されなかった。

以上の結果から、陰イオンの EIC 分離において、対イオンの型式は塩型がほぼ同様な分離を示すことが分かった。しかしながら、H<sup>+</sup>型のイオン対の EIC による分離結果は、両性界面活性剤に対する水素イオンの親和力が大きいため、分離カラム内に強く保持されて溶出されなかったものと考えられる。

そこで、以後の実験では、Na<sup>+</sup>型を用いることとした。

### 5.3.3 実際試料への応用

分離カラムとして CHAPS を修飾した ODS - シリカカラムを用いて実際試料(黒瀬川及び温泉水)における陰イオン分離への応用について検討した結果、いくつかのピークが検出されたが、どのような陰イオン及び陽イオンのイオン対であるかを同定することができなかった。

そこで、陰イオンの対イオンである陽イオンの型を統一させるために、ODS - シリカカラム分離カラムの直前に Na<sup>+</sup>型の変換カラムを配置した。

その結果を Fig.5-3 に示す。すべてのピークについて、対イオンが Na<sup>+</sup>型の陰イオンとして検出され、陽イオン変換カラム (Na<sup>+</sup>型) を用いた EIC は実際試料中の各種陰イオンへの応用が可能であることが分かった。

#### 5.3.4 導電率増大カラムによる効果

Na<sup>+</sup>型の各陰イオン (I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) は静電作用により分離された後、水素型に変換された導電率増大カラムによって強酸 (pKa<sub>1</sub>=-10~-1.4) のイオン対に変換された。イオン当量電気伝導度の高い H<sup>+</sup>型に変換された陰イオン類は、Fig.5-4-B に示すように、導電率増大カラムを使用しない場合 (Fig.5-4-A) と比較して、検出感度が増大した。

詳細に関しては、Table 5-1 に示すように、強酸性の陰イオン類の検出感度は 3.30~3.55 倍に増大した。

実際に測定された導電率増大値(measured enhancement ratio: MER)とイオン当量電気伝導度の値に基づいて計算された理論的な導電率増大値(predicted enhancement ratio: PER)の値はほぼ一致しており、MER/PER から計算された値は約 1.0 となることから、強酸性の陰イオンに対する本法の有用性が実証された。

一方、弱酸の陰イオン類 (F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) はそれらの pKa<sub>1</sub> の値 (pKa<sub>1</sub>=2.67~9.24) に依存して、解離度が変化するため、Table 5-1 に示すように、それらの検出感度は 0.24~3.39 倍に増大した。同様に MER/PER から計算された値は各々の酸の pKa<sub>1</sub> の値に依存して 0.06~0.88 と 1 よりも低い値を示したことから、弱酸性の陰イオンに関しては、水素型に変換することにより、pKa<sub>1</sub> の値に依存して感度が低下することが明らかとなった。これは、有限濃度 (~1mM) における解離度が 1 以下であることによるものである。したがって、これら弱酸の陰イオン類の検量線は Fig.5-5 に示すように高濃度領域において傾斜した。

#### 5.4 結論

本研究において検討を行った静電型 IC は、分離カラムとして両性界面活性剤 (CHAPS) を修飾した ODS - シリカカラムと水溶離液を用いることにより、種々な陰イオンを静電作用により分離することが可能な簡便で高感度な無公害型の IC システムであり、サプレッサーを必要しない究極的な IC であるといえる。また、H<sup>+</sup>型の導電率増大カラムを用いた検出感度増大法は、強酸性の陰イオン類の感度増大には有用であり、逆に弱酸性の陰イオン類の導電率検出に関しては塩型のイオン対 (完全解離型) が適正であると考えられた。

今後は、種々な環境水試料への適用を可能にする最適な EIC システムの構築のための分離科学及び開発途上国での水質モニタリングへの応用の拡大を図る等の研究を進めることが必要である。

Table 5-1 Conductivity enhancement results of strong and weak acid anions in EIC with enhanced conductivity detection on elution with water.

Anion	Injected as	Detected as	PER (H-anion/Na-anion)*	MER (H-anion/Na-anion)**	Relative enhancement ratio (MER/PER)	pKa <sub>1</sub>
I <sup>-</sup>	NaI	HI	3.36	3.55	1.06	-1.0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	3.55	3.71	1.04	-8.6
Cl <sup>-</sup>	NaCl	HCl	3.37	3.45	1.02	-8
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.30	3.25	0.99	-3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	3.46	3.60	1.04	-1.4
F <sup>-</sup>	NaF	HF	3.84	3.39	0.88	2.67
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>2</sub>	HNO <sub>2</sub>	3.46	2.28	0.66	3.4
HCOO <sup>-</sup>	NaHCOO	HCOOH	3.86	2.21	0.57	3.77
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NaCH <sub>3</sub> COO	CH <sub>3</sub> COOH	4.29	1.02	0.24	4.76
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.17	0.24	0.06	6.35

\* Conductance value of predicted H-anion/ Na-anion (μs / cm)

\*\* Peak area measurement of H-anion/ Na-anion (μs · sec)

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 5-4.

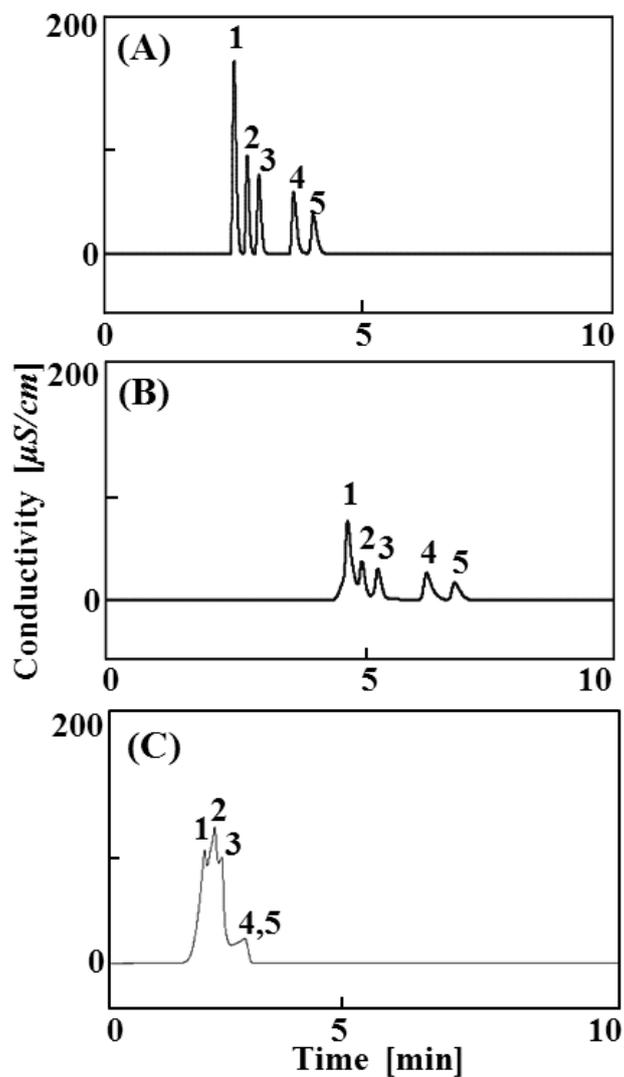


Fig.5-1 Selection of separation column on EIC separation of common anions.

Conditions

Separation columns: (A)=Silica- $\text{C}_{18}$  modified with CHAPS, (B)=Silica- $\text{C}_{30}$  modified with CHAPS, (C)=*p*-HILIC; Eluent: Water (0.6 mL/min) ; Standard sample concentration: 1 mM;  
 Peaks: 1= $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2= $\text{NaCl}$ , 3= $\text{NaNO}_3$ , 4= $\text{NaI}$ , 5= $\text{NaClO}_4$ .

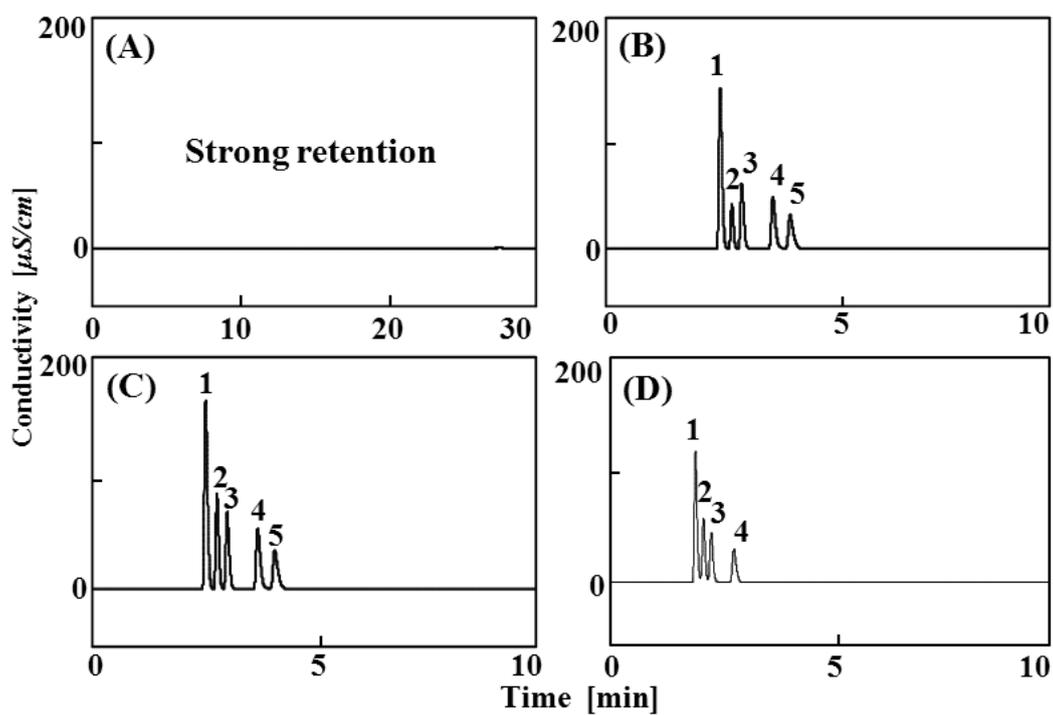


Fig. 5-2 EIC separation of common anions on a silica-C<sub>18</sub> column by elution with water.

Conditions

Ion-pairing forms: (A)=H<sup>+</sup>-anion<sup>-</sup>, (B)=Li<sup>+</sup>-anion<sup>-</sup>, (C)=Na<sup>+</sup>-anion<sup>-</sup>, (D)=K<sup>+</sup>-anion<sup>-</sup>; Peaks: 1=SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2=Cl<sup>-</sup>, 3=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4=I<sup>-</sup>, 5=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 5-1.

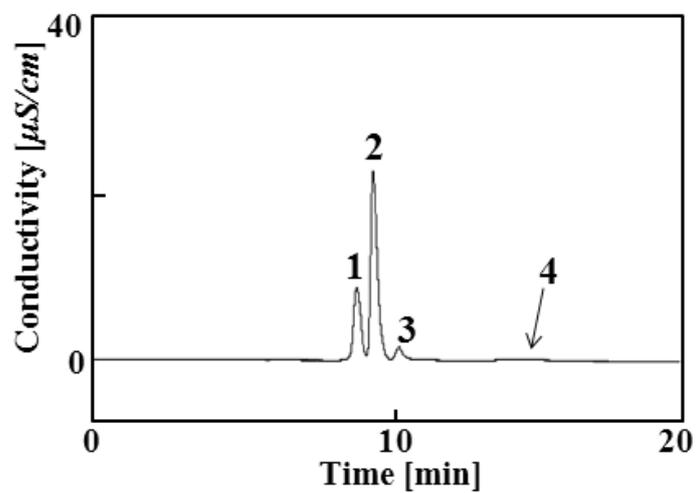


Fig. 5-3 EIC determination of common anions in practical samples under the optimized chromatographic conditions.

Conditions

Sample: Kurose river water @pH=8.11; Peaks (concentration, mM): 1= $\text{SO}_4^{2-}$  (0.01), 2= $\text{Cl}^-$  (0.84), 3= $\text{NO}_3^-$  (0.02), 4= $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (0.34).

Ion-pairing forms:  $\text{Na}^+$ -anion<sup>-</sup>

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 5-2.

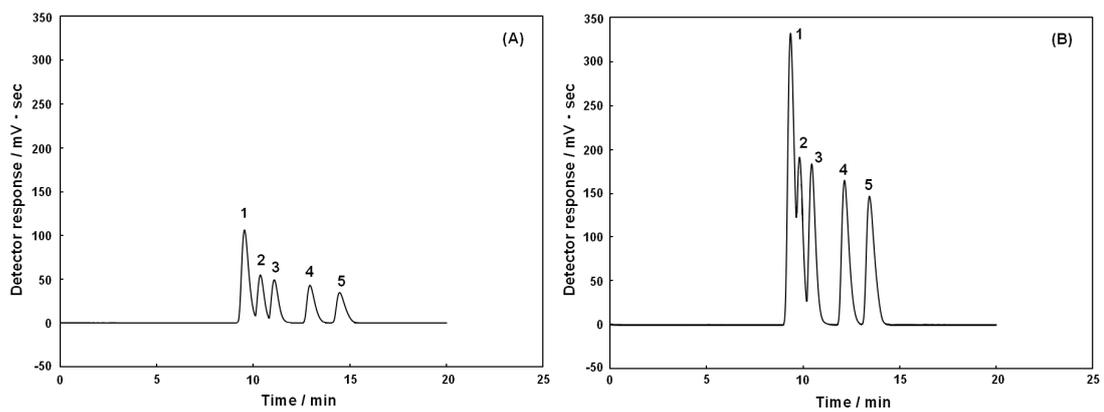


Fig. 5-4 Enhanced EIC chromatograms of strong acid anions with (B) and without (A) the conductivity enhancement column packed with strongly acidic cation-exchange resin in the  $H^+$ -form.

Sample concentration: 1.0 mM for each; Peaks: 1 =  $SO_4^{2-}$ , 2 =  $Cl^-$ , 3 =  $NO_3^-$ , 4 =  $I^-$ , 5 =  $ClO_4^-$ ;  
 Eluent: Water (0.5 mL/min)

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 5-2.

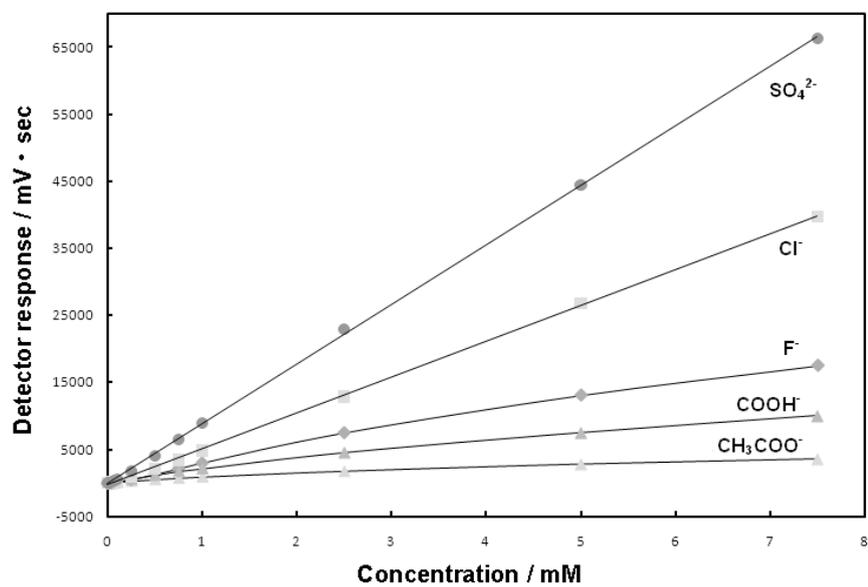


Fig. 5-5 calibration graphs of strong and weak acid anions in EIC by enhanced conductivity detection on elution with water.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 5-4.

## 第6章 種々な環境水の水質評価への応用

第6章では、上述の第2章から第4章で開発された主要陰イオン類、主要陽イオン類、酸度、アルカリ度、無機イオン性栄養塩類のためのICを種々な環境水試料の水質評価に適用した。

本章は大きく5の項目で構成されている。

第6章の1で述べた研究では、一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水による河川への負荷を評価するため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型ICを適用した。

その結果、陰及び陽イオンの負荷量は、深夜の時間帯に下水処理場に流入たと推測される下水が最も高い値を示した。これは、深夜における人間活動を反映したものであることが示唆され、本ICは様々なイオン種を含む下水処理場からの処理水が流入している中小河川の水質評価に有用なことが分かった。特に活性汚泥処理工程における生物学的酸化を受けやすい $\text{NH}_4^+$ やその生成物である $\text{NO}_3^-$ の動態が明らかとなり、本ICが処理工程の最適化のための指針となり得ることが示唆され、都市化と産業の活発化により水質汚濁が比較的進んでいる中小河川の水質評価に有用であった。

第6章の2で述べた研究では、一般的な中小都市河川における富栄養化の状態を評価するため、第4章で述べた研究で開発されたイオン性栄養塩類の逐次分離計測のためのカラム切り替えバルブを用いるイオン排除型ICを適用した。

その結果、下水処理場の処理水の流入する地点において、 $\text{NH}_4^+$ の濃度の上昇及びそれが硝化されることによって生じる $\text{NO}_3^-$ の濃度の増大が見られ、一方、硝化によって消費される $\text{HCO}_3^-$ の濃度の減少が見られた。同様に、リン酸及びケイ酸イオンに関してもその濃度変動がモニタリング可能であったことから、本IECシステムの河川水中に含まれる富栄養化に係るイオン成分のモニタリングへの有用性が実証された。

第6章の3で述べた研究では、中和処理施設の付設された酸性河川の中和状態を評価するため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第3章で述べた研究で開発された酸度もしくはアルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型ICを適用した。

その結果、草津地区の酸性河川水の中和処理工程における陰イオン類、陽イオン類及び $\text{H}^+$ の動態がモニタリング可能であり、中和処理事業の適正化に資する有用な情報が得られたことから、本法の酸性河川水の中和処理工程管理における有用性が明らかとなった。

第6章の4で述べた研究では、植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分の同時分離計

測するため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第3章で述べた研究で開発された酸度もしくはアルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型ICを適応した。

その結果、本システムを用いて測定された各種の陰イオン、陽イオン及びアルカリ度から算出されたイオンバランスは、0.94~1.00であったことから、葉表面上のイオン性の沈着物質が適切に測定されていることが明らかとなった。

第6章の5で述べた研究では、発展途上国であるインドネシアのジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質評価を行うため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第4章で述べた研究で開発されたイオン性栄養塩類の逐次分離計測のためのカラム切り替えバルブを用いるイオン排除型ICを適応した。

その結果、主要陰イオン、陽イオン類、アルカリ度が各々分離計測され、チリウン川の水質がジャカルタ都市部において急激悪化することが明らかとなり、水環境問題の顕在化が著しいインドネシアの首都ジャカルタ中心部を流れるチリウン川の水質モニタリング及びその評価が可能であったことから、本ICの発展途上国の水質モニタリングにおける有用性が実証された。

以上のように各章で述べた研究において開発されたICは、様々な実際試料への適用を通して、その有用性が明らかとなったことから、以下にその詳細について述べる。

## 6.1 一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水による負荷を評価するためのイオン排除/陽イオン交換型ICの適応

### 6.1.1 緒言

1.10で述べたように、環境水の水質評価を行う上で、環境中に多量に存在する①主要陰イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )及び②主要陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )の測定はイオンバランスの観点からも非常に重要な水質指標であり、第2章において主要陰イオン及び陽イオンのためのイオン排除/陽イオン交換型ICが開発され環境適応に関する有用性が実証された。そこで、本項ではイオン排除/陽イオン交換型ICを下水処理性説が付設された一般的な中小都市河川の水質評価に適応した。

この方法による陰及び陽イオンの同時分離においては、コハク酸、酒石酸及び18-crown-6からなる酸性の溶離液(pH=2.5-3.0)が用いられ、溶離液中の水素イオンにより弱酸性陽イオン交換樹脂中のカルボキシル基の解離を制御すると共に陰イオンの解離も同時に制御することにより、陰イオンがイオン排除作用に基づいて分離される。一方、陰イオンの対イオ

ンである陽イオンは溶離液中の水素イオンと各陽イオン間の陽イオン交換作用に基づいて分離される。

本研究では、現在市販され入手可能なIEC/CEC用分離カラム(東ソー製 TSKgel Super IC-A/C, 粒子径:3  $\mu\text{m}$ , 陽イオン交換容量: 0.2 meq/mL)を用い、水質モニタリングにとって重要な陰及び陽イオンを簡便、迅速かつ高感度にモニタリングするための溶離液組成及び濃度の最適化について検討し、中小河川水の水質モニタリングに適応した。

その結果、コハク酸、酒石酸及び18-crown-6からなる混合溶離液を用いることにより、下水処理場からの処理水が流入している中小河川水中の陰及び陽イオンの同時分離計測に適用でき、これらの水質が総合的に評価できることが分かったので報告する。

## 6.1.2 実験

### 6.1.2.1 IC 装置, 分離カラム及び試薬

IC 装置として東ソー製 IC-2001 を用い、得られたデータの解析・管理は、専用のワークステーション(東ソー製 IC-WS)により行った。試料注入量は 30  $\mu\text{L}$ , カラム温度は 40°C とし、溶離液流量は 0.6 mL/min とした。

分離カラムとして東ソー製のポリメタクリレートマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を充填した TSKgel Super IC-A/C (カラム長さ:150 mm, 内径:6.0 mm)を用いた。また、分離カラムの劣化を防ぐために、同じ樹脂を充填したガードカラム(カラム長さ:20 mm, 内径:4.6 mm)を用いた。

溶離液として、和光製特級のコハク酸、酒石酸及び、18-crown-6 を用いた。

陰及び陽イオンの標準溶液として和光製特級の硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸アンモニウム、ヨウ化カリウム及びフッ化ナトリウムを用い、それぞれ 0.1 M とした。また、ギ酸は 0.5 M, 酢酸は 1.0 M 水溶液とし、目的に応じて適宜希釈、混合して使用した。

### 6.1.2.2 河川水試料及び下水処理水試料

実際試料として適用した河川水(黒瀬川: 広島県 2 級河川)及び東広島市の下水処理場からの処理水を用いた。実際試料は、採水後、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター(DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE, Advantec 製)によりろ過し、6°Cで冷蔵保存した。

## 6.1.3 結果及び考察

### 6.1.3.1 黒瀬川流域の水質

黒瀬川は、広島県の東広島市と呉市を流域とする2級河川(流路延長: 50.6 km, 流域面積: 238.8 km<sup>2</sup>)であり、その中流部に環境負荷の大きな教育機関や各種研究機関及び住宅・工業団地等が配置されている。これらからの種々な排水は、下水処理場(活性汚泥を用いる生物

学的処理法)により処理され、黒瀬川の中流域に放流されている。

増田らは、IEC/CECを用いて黒瀬川流域全体の各イオン種の動態を明らかにしており、その濃度は東広島市中心部の都市化を反映して、下水処理場の直後から急激に増大し、これが黒瀬川に対する大きな汚染源であることを示した。[28]

そこで、東広島市の中心部から下水処理場に流入する各種排水は、住民の生活様式や各種産業活動の形態によって影響を受けることから、その処理水の水質も変動することが考えられるので、処理水の時間変動及び日変動を把握するために、本法を適用した。その結果、実際試料のクロマトグラムであるFig.6-1-1-Aに示すように、東広島市中心部より上流の河川水中には $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ が認められ、一方、下水処理場からの処理水中には、Fig. 6-1-1-Bに示すように、上記の陰及び陽イオンの濃度の増大に加えて、 $\text{NH}_4^+$ の存在が認められたことから、生物学的なBOD処理により種々な形態の有機態窒素から $\text{NH}_4^+$ が生成し、その一部が $\text{NO}_3^-$ に酸化されていることを示した。なお、この下水処理場からの処理水及び河川水中には第2章で述べた研究において検討した $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{F}^-$ 及び $\text{I}^-$ 等の存在は認められなかった。

以上の結果から、本法は黒瀬川流域の水質評価、特に無機態窒素の動態解明に適応できることが明らかとなった。

### 6.1.3.2 下水処理場からの処理水中の各種陰及び陽イオンの時間変動

住民の生活様式や産業活動の変動により下水処理場への流入水の水質は大きく変動することから、その水質モニタリングは処理工程の適正な運転管理や河川水の水質管理にとって極めて重要である。

そこで、黒瀬川中流域に流入する下水処理場からの処理水の水質の時間変動を求めするために、2008年の1月16・17日の2日間にわたって6・9・12・15・18及び21時に採水し、本法により各種イオンの濃度を測定した。その結果、Fig. 6-1-2-A に示すように、各種陰イオンの濃度の時間変動は、生物学的に変化しない $\text{Cl}^-$ に関して1.65-1.75 mM、 $\text{Na}^+$ に関して1.69-1.82 mMとほぼ一定であったことから、生物学的処理におけるBOD負荷の濃度変動が小さいことを示唆した。しかしながら、流入水の水量は時間によって大きく変動することから、負荷量(濃度 x 水量/時間)の時間変動について検討した。

その結果、Fig. 6-1-2-Bに示すように、陰イオン( $\text{Cl}^-$ )と陽イオン( $\text{Na}^+$ )は時間(処理水の排出時間)によって大きく変動することが分かった。したがって、下水処理場からの黒瀬川への負荷(総量)を考えると、負荷量の把握は水質汚濁防止の観点から重要であると考えられた。

尚、陰及び陽イオンの負荷量は、15時が最も大きな値を示したが、これは、深夜(約15時間前)における人間・産業活動を反映したものであることが示唆された。

### 6.1.3.3 下水処理場からの処理水中の各種陰及び陽イオンの日間変動

住民の生活様式や産業活動は平日と休日の間では大きく変動することが考えられるので、前述の時間変動において最も高いイオン濃度を示す15時における負荷の日間変動について、2008年1月16～29日の約2週間にわたって試料採取を行い、本法により各種イオン濃度を測定した。

その結果、Fig. 6-1-3-A に示すように、各種の陰及び陽イオン濃度の日間変動は、Cl<sup>-</sup>に関して1.47-1.91 mM, Na<sup>+</sup>に関して1.65-2.01 mMと他の陰及び陽イオンに比べて比較的大きく変動した。しかしながら、他の陰及び陽イオンの濃度の日間変動は比較的一定であったことから、濃度の日間変動はさほど大きくないものと推定された。同様に、負荷量(濃度 x 水量/時間)の日間変動は、Fig. 6-1-3-Bに示すように、Cl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>は日によって大きく変動し、他の陰及び陽イオンもCl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>のような大きな変化ではないが、若干の変化が見られた。しかしながら、平日と休日の間の日間変動パターンに有意差は見られなかった。

#### 6.1.3.4 無機態窒素の動態

下水処理場に流入した排水中に含まれる含窒素有機化合物は、生物学的酸化作用によってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を生成し、更に硝化作用によってNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に酸化されることが知られている。したがって、下水処理場からの処理水中に含まれるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の動態を把握することは、河川の富栄養化を防止する上で極めて重要である。

前述のFig. 6-1-2に示すように、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は408.8から530.0 mmol/hまで変動し、他方、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は77.3から98.0 mmol/hまで変動した。したがって、両者間の比(硝酸態窒素/アンモニウム態窒素)は、3.7 %から6.6 %まで変動した。この変動は、好氣的な処理条件化(DO実測値: 約1.2 mg/L)におけるBODの負荷変動によってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>への硝化反応が影響されたことを示唆した。

下水処理場からの処理水中に含まれる無機態窒素の中小河川水への流入は、流域の富栄養化や溶存酸素の減少(硝化反応の進行による溶存酸素の消費)を引き起こすので、その中に含まれる無機態窒素の形態のモニタリングは非常に重要であり、この観点から本法の適用は有意義であると考えている。

#### 6.1.4 結論

以上の結果から、第2章において開発された本ICは様々なイオン種を含む下水処理場からの処理水が流入している中小河川水の水質評価に有用なことが分かった。特に活性汚泥処理工程における生物学的酸化を受けやすいNH<sub>4</sub><sup>+</sup>やその生成物であるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の動態が明らかとなり、これが処理工程の最適化のための指針となり得ることが示唆された。また、本法は、無機態窒素の中小河川の流域に対する影響を推定するために有用なことが分かった。

このように、本法は都市化と産業の活発化により水質汚濁が比較的進んでいる中小河川の水質評価に有用である。

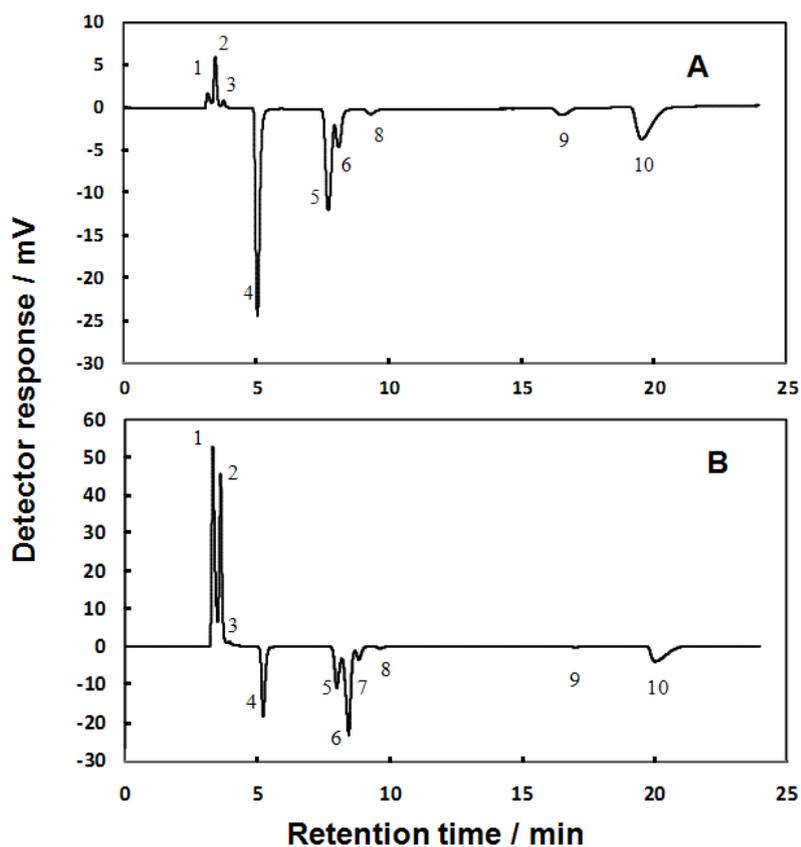


Fig. 6-1-1 Chromatograms of (A) upstream water of sub-urban river and (B) sewage treated water.

#### Conditions

Separation column: TSKgel Super-IC-A/C(6.0 mm(ID)×150 mm); Guard column: TSKgel Super-IC-A/C (4.6 mm(i.d.)×20 mm) ; Column temperature: 40 °C; Flow rate: 0.6 ml/min; Injected sample: a mixture of 0.1 mM MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KI, NaF, 0.5 mM HCOOH and 1.0 mM CH<sub>3</sub>COOH; Injection volume: 30μl; Peaks:1=SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2=Cl<sup>-</sup>, 3=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4=eluent-dip of tartaric acid, 5=eluent dip of succinic acid, 6=Na<sup>+</sup>, 7=NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 8=K<sup>+</sup>, 9=Mg<sup>2+</sup>, 10=Ca<sup>2+</sup>.

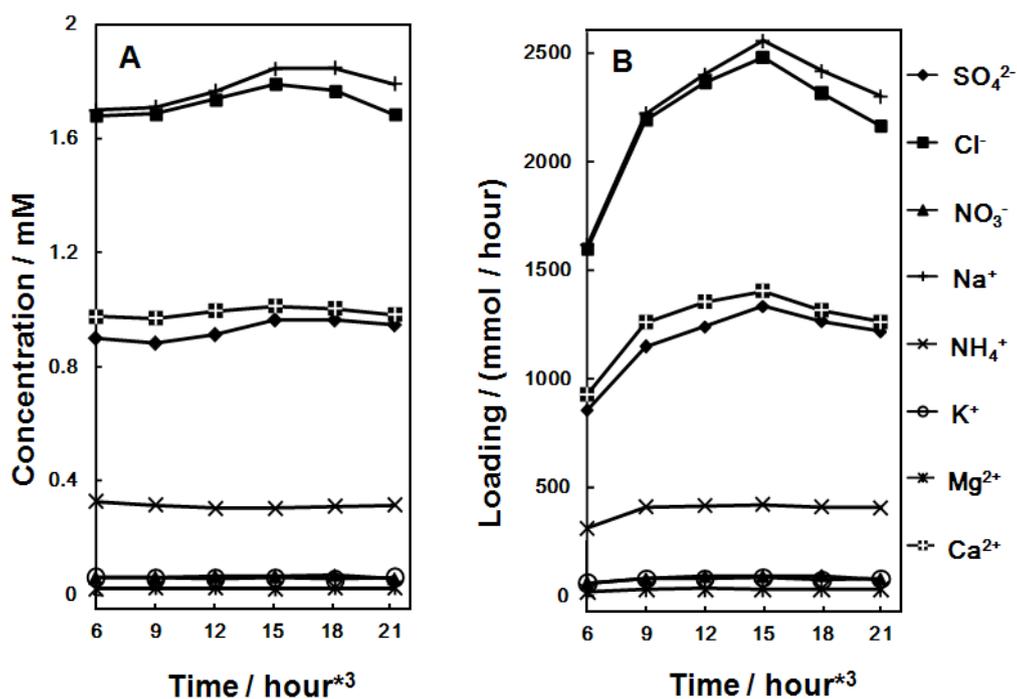


Fig. 6-1-2 Hourly variation of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  in sewage treated water obtained using ion-exclusion/cation-exchange chromatography.

A: Concentration of the anions and the cations, B: Loading of the anions and the cations

\*3 The sewage treated samples were taken between 6 at 17 of January, 2007 and 21 at 17 of January, 2007.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-1-1.

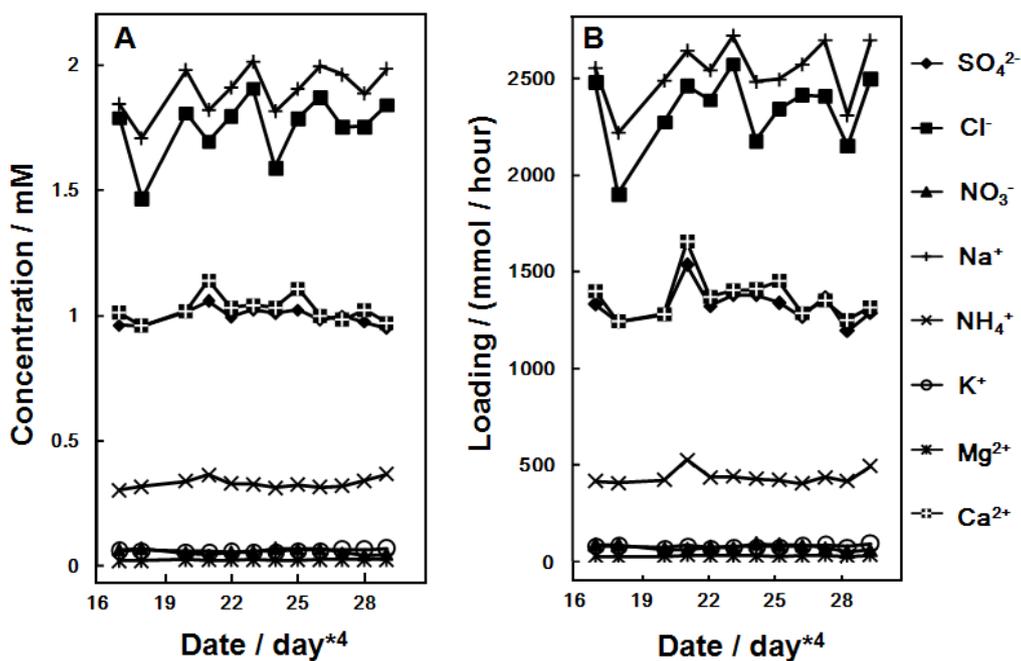


Fig. 6-1-3 Daily variation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> in sewage treated water obtained using ion-exclusion/cation-exchange chromatography.

A: Concentration of the anions and the cations B: Loading of the anions and the cations

\*4 The sewage treated water samples were taken between January 17, 2007 and January 28, 2007.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-1-1.

## 6.2 一般的な中小都市河川における富栄養化に関する水質の評価のための紫外可視吸光検出イオン排除型イオンクロマトグラフィーの適応

### 6.2.1 緒言

第4章において開発された無機イオン性栄養塩類の逐次分離計測のためのイオン排除型 IC 法は一般的な中小都市河川における富栄養化に関する水質の評価に適応された。

近年の急激な都市化，特に産業・農業・工業・人間活動の増加によって，環境水中の無機イオン性栄養塩類 { $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  (アオコの生成に必要な無機窒素源)， $\text{HCO}_3^-$  (生物学的硝化に必要な無機炭素源)，リン酸イオン (アオコの生成に必要な無機リン源)，ケイ酸イオン (珪藻類の主な無機ケイ素源)} の濃度が増大し，水圏の富栄養化は深刻な水環境問題として広く認識されている．一般的にそれらの富栄養化に関する無機イオン成分は従来，公定法を用いて各々個別に計測されている。

そこで本研究では，一つのイオンクロマトグラフ (IC) システムを用い，富栄養化に関する無機イオン成分の同時もしくは逐次分離定量を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外・可視吸光検出イオン排除型 IC に関する検討を行った。

本 IC システムは異なる 4 種類のイオン排除クロマトグラフィー (IEC) から構成され， $\text{NH}_4^+$  の分離計測のための直列に接続された OH<sup>-</sup> 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC(210 nm)， $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NO}_3^-$  の分離定量のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC(210 nm)， $\text{HCO}_3^-$  の分離定量のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び I 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 UV 変換カラムを用いる紫外吸光検出型 IEC(210 nm) 及びリン酸イオン及びケイ酸イオンの分離定量のための H<sup>+</sup> 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムを用いる可視吸光検出型 IEC(700 nm) である． [47-55]

これらの IEC は 3 つの 6 方カラム切り替えバルブを用いて接続された．本 IEC システムは検量線の直線性，再現性，検出限界及び添加回収率について検討され，良好な結果が得られた。

本 IEC システムを生物学的下水処理施設の敷設された河川の水試料に適応したところ，各無機イオン性の栄養塩類の濃度変動がモニタリング可能であったことから，本 IEC システムの有用性が実証された。

### 6.2.2 実験

#### 6.2.2.1 IC装置

溶離液送液用ポンプ (Tosoh IC-2001) ，カラム用恒温槽 (Tosoh CO-8020) ，210 nm 及び 700 nm に設定された 2 機の紫外可視吸光検出機 (Tosoh UV-8020) 及びデータ処理のため

のICワークステーション (Tosoh IC-WS data processor) , 各無機イオン性の栄養塩類の分離に適したカラムを選択するための3つの6方カラム切り替えバルブ, リン酸イオン及びケイ酸イオンの検出のためのモリブデンブルー法における発色試薬 (50 mM 硫酸-10 mM モリブデン酸ナトリウム) の送液ポンプ (Tosoh DP-8020) 及び還元試薬 (50 mM アスコルビン酸) の送液ポンプ (SHIMADZU LC-10AD) から構成される. また, モリブデンブルー法における反応試薬及び還元剤のための反応コイルは各々6 mのピーク製のチューブ (内径0.25 mm) を用いて製作された.

#### 6.2.2.2 分離カラム

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , リン酸イオン及びケイ酸イオンの分離のために東ソー製の $\text{H}^+$ 型の弱酸性陽イオン交換樹脂が充填されたTSKgel SuperIC-A/C (6 mm I.D. × 150 mm)を用いた.  $\text{NH}_4^+$ の分離のために東ソー製の $\text{OH}^-$ 型の弱塩基性陰イオン交換樹脂が充填されたTSKgel DEAE-5PW (6 mm I.D. × 150 mm)を用いた. 紫外検出のためのI型への変換のために東ソー製の強塩基性陰イオン交換樹脂が充填されたTSKgel SAX (4.6 mm I.D. × 50 mm) を用いた. これらのカラムは恒温槽内で40°Cで保持された.

#### 6.2.2.3 試薬

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ の標準溶液として, 和光製特級の塩化物塩を用いて各0.1 M溶液を調製した. リン酸イオン及びケイ酸イオンの標準溶液として, 同社製の1000 ppmのリン酸標準液及びケイ酸標準液を用いた. モリブデン青法における発色試薬として同社製容量分析用試薬の1.0 M硫酸及び特級試薬のモリブデン酸ナトリウムを用いて調整された0.1 M溶液を, 還元試薬として同社製特級のアスコルビン酸ナトリウムを用いて調整された0.1 M溶液を用いた. これらを目的に応じて適宜希釈して使用した.

#### 6.2.2.4 河川水試料

広島県東広島市に位置する黒瀬川は生物学的下水処理施設の敷設された2級河川であり東広島市中心部を流れ, 瀬戸内海へ流れ込んでおり, 近年の東広島中心部の急激な都市化に伴う人間活動の活発化によって汚染が進んでいることが明らかとなっている.

本研究では実際試料としてFig. 6-2-1に示すように, 黒瀬川の上流から下流にかけて14点から採水し, 採水後, 孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE, Advantec 製) によりろ過し, 6°Cで冷蔵保存した.

### 6.2.3 結果及び考察

#### 6.2.3.1 実際試料への適応

本ICシステムを下水処理施設が敷設された黒瀬川に適応した結果, Fig. 6-2-2に示すよう

に、良好なクロマトグラムが得られた。

また、得られた各イオン種の濃度の変化をFig. 6-2-3に示す。

$\text{NH}_4^+$ については、採水地点1～6では検出されなかったが、下水処理施設由来の処理水の流入した直後の採水地点7ではその濃度が急激に増大した。その後、下流に向かうに従いその濃度は減少した。これは、好氣的条件下における生物学的硝化反応によるものと推測される。

$\text{NH}_4^+$ が硝化される際の間生成物である $\text{NO}_2^-$ については、本試料からは検出されなかった。これは、河川中において $\text{NH}_4^+$ は $\text{NO}_3^-$ へ迅速に硝化され、 $\text{NO}_2^-$ の濃度が非常に低濃度であったためと推測された。

$\text{NO}_3^-$ については、上流から下流に向かうに従ってその濃度は増大し、特に採水地点7において急激に増大した。その後、下流に向かうに従い河川水による希釈効果により、その濃度は減少した。

$\text{HCO}_3^-$ については、上流から下流に向かうに従って人間活動の増加に伴いその濃度も増大し、採水地点7においてその濃度は急激に減少した。これは、 $\text{NH}_4^+$ が硝化される際に、 $\text{HCO}_3^-$ は無機炭素源として消費されたためと推測される。

リン酸イオンについては、下流に向かうに従ってその濃度は増大し、採水地点7でその濃度が急激に増大した。その後、下流に向かうに従ってその濃度は徐々に減少した。これは、生物学的同化作用によりリン酸が吸収されたためと考えられる。

ケイ酸イオンについては、上流から下流のどの採水地点でもその濃度はほぼ一定であった。

#### 6.2.4 結論

以上の結果から、本 IC システムを適応することにより、中小都市河川水中に含まれる $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、リン酸イオン及びケイ酸イオンの濃度の変化がモニタリング可能であり、水環境における富栄養化を把握するための有用な情報が簡便、迅速に1つの IC システムで得られることから、非常に有用な方法であることが実証された。

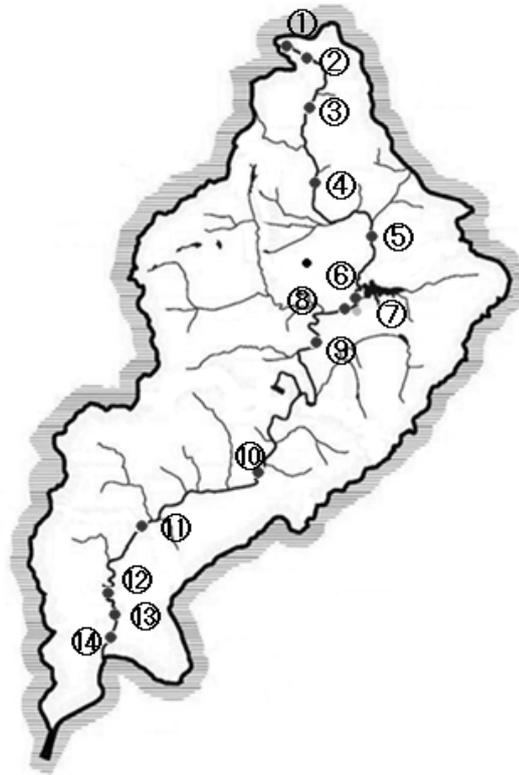


Fig. 6-2-1 Sampling locations at the Kurose-river watershed in Higashi-Hiroshima city, western Japan.

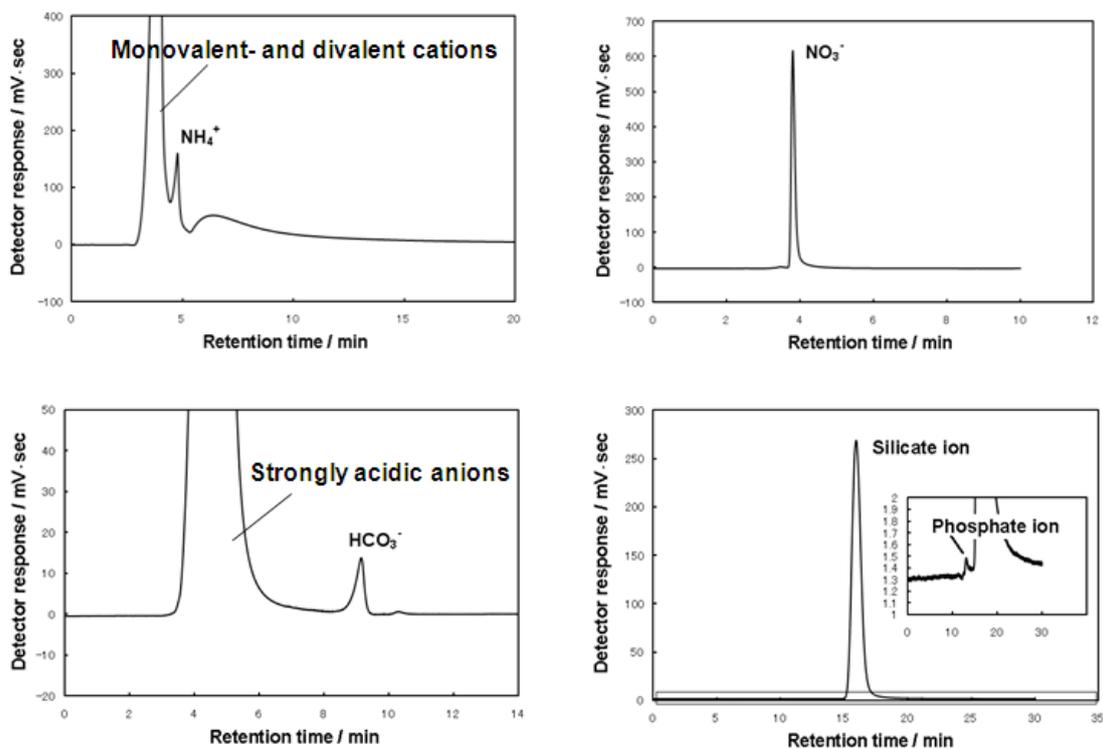


Fig. 6-2-2 A typical ion-exclusion chromatograms of eutrophication components found in the Kurose-river watershed collected at western Japan.

#### Conditions

Eluent; water, Flow rate of eluent delivering pump; 0.4 mL/min, Flow rate of reactant delivering pump; 0.2 mL/min, Flow rate of reducing agent delivering pump; 0.2 mL/min, Column-A (separation column); TSKgel-Super-IC-A/C (6mm I.D. × 150 mm), Column-B (UV-conversion column); TSKgel-SAX (6mm I.D. × 40 mm), Column-C (separation column); TSKgel-DEAE-5PW (6mm I.D. × 150 mm), Column-D (UV-conversion column); TSKgel-SAX (6mm I.D. × 40 mm), Column temperature; 40°C, Length of reaction coils; 6.0 m.

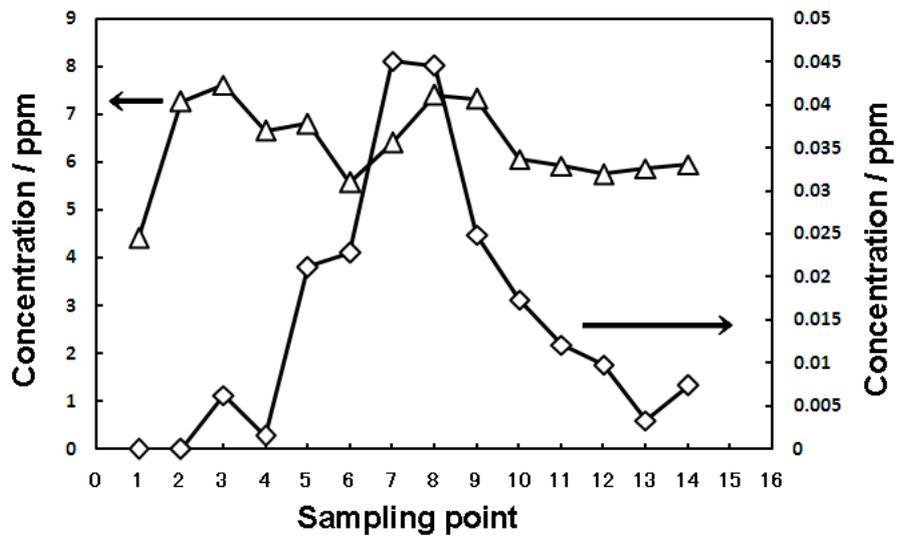
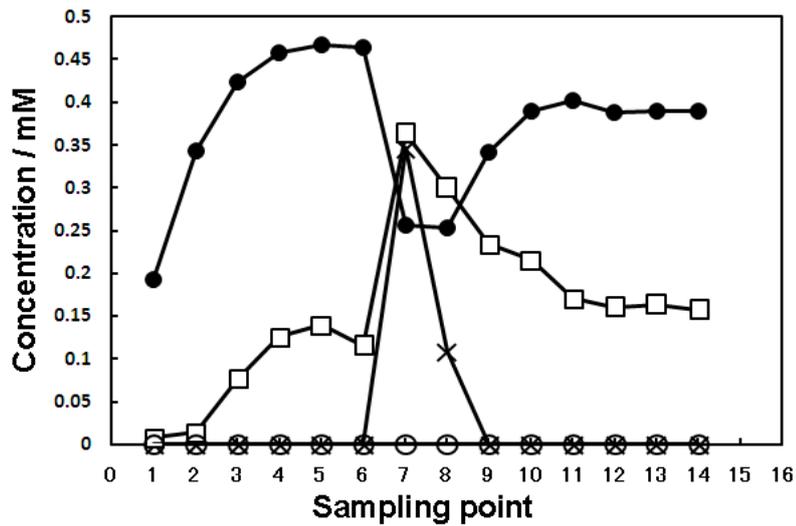


Fig. 6-2-3 Relationship among sampling locations and each concentration of eutrophication components.

Other conditions are same as in Fig. 6-2-2.

### 6.3 中和処理施設の付設された酸性河川の中和状態を評価するための陰及び陽イオンの分離定量の為のイオン排除/陽イオン交換型IC及び酸度もしくはアルカリ度の分離定量の為の陽イオン交換型ICの適応

#### 6.3.1 緒言

第2章で述べた研究において開発された主要陰イオン及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型ICと、第3章で述べた研究において開発された酸度/アルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型ICは中和処理施設が敷設された酸性河川水の中和処理に関する評価に適応された。

群馬県の草津温泉は日本における代表的な火山性硫黄泉の一つであり、その泉質は硫酸及び塩酸による強酸性(pH≒2)を示すことが知られている。この温泉水は、草津地区内の河川(湯川)へ流入し、地域一帯の農・水産業、河川構造物、発電用水、上水道水等に対して悪影響をもたらしてきた。そこで、このような酸性河川の環境負荷を低減化するため、1968年より湯川の中和処理事業が群馬県により実施されている。その概要は、コスト面から県内産の石灰岩を用いて調製された中和剤(石灰スラリー)を湯川に注入し、河道を反応槽、最下流の品木ダム(1965年完成)を沈殿池とする中和処理工程からなっている。その結果、現在ではこれらの諸問題はほぼ解決されたものの、石灰スラリーの注入に係わる処理工程管理や河川及びダム湖の水質管理の適正化、品木ダムでの石灰の堆積と除去等、今後解決すべき問題があるものと考えられる。

そこで、本研究では、種々なイオン種のモニタリング法として有用なイオンクロマトグラフィ(IC)を用い、酸性河川水の中和に関する水質評価法について検討した。

一般的な陰イオン類( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 等)及び陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )を同時分離定量するために、第2章で述べた研究において開発された26 mM コハク酸、4 mM 酒石酸及び1 mM 18-crown-6 からなる溶離液と弱酸性陽イオン交換分離カラムを用いる導電率検出イオン排除/陽イオン交換型IC(IEC/CEC)を適用した。一方、水素イオン( $\text{H}^+$ )を分離定量するために、第3章で述べた研究において開発された40 mM 塩化リチウム、0.1 mM ドデシル硫酸リチウム(LDS)及び0.05 mM 硫酸からなる溶離液とLDSを修飾した東ソー製ODS-シリカ分離カラムを用いる導電率検出陽イオン交換型IC(CEC)を適用した。

すなわち本研究の目的は、二種類のICを用いて中和処理工程の前後で起きる酸性河川水の水質変化をモニタリングすることにより、本ICが中和処理工程の適正管理に有用なことを実証することにある。

その結果、酸性河川水中に含まれる硫酸・塩酸の中和処理における $\text{H}^+$ 濃度の減少と中和のための石灰スラリーに由来する $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の増大及びその他の陰イオン類( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )・陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )の濃度の無変動が各々適正にモニタリングでき、中和処理工程の進行状況が明らかとなるなど、中和処理を含む酸性河川水の水質モニタリングにおける本

ICの有用性が明らかとなったので、以下にその詳細を述べる。

## 6.3.2 実験

### 6.3.2.1 装置、分離カラム及び試薬

#### 6.3.2.1.1 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いた装置及び分離カラム

IC装置として、東ソー製のIC-2001及びデータの解析と管理のためのワークステーション(東ソー製IC-WS)を用いた。試料注入量は30 µL、溶離液流速は0.6 mL/min、カラム温度は40°Cである。

分離カラムとして、東ソー製のポリメタクリレートマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を充填したTSKgel Super IC-A/C(長さ:150 mm、内径:6.0 mm)を用いた。また、分離カラムの劣化を防ぐために、同じ樹脂を充填したガードカラム(カラム長さ:20 mm、内径:4.6 mm)を用いた。

#### 6.3.2.1.2 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いた試薬

溶離液を調製するために、試薬として和光純薬製特級のコハク酸、酒石酸及び18-crown-6を各々使い、適宜、希釈混合して用いた。

陰及び陽イオンの標準溶液を調製するために、試薬として同社製特級の硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸アンモニウム、よう化カリウム及びふっ化ナトリウムを用い、それぞれ0.1 Mとした。ギ酸は0.5 M、酢酸は1.0 M溶液とし、適宜、希釈混合して用いた。

#### 6.3.2.1.3 水素イオンの分離定量に用いた装置及び分離カラム

IC装置として、東ソー製のデュアルヘッドポンプ(DP-8020)、カラムオープン(CO-8020)、導電率検出器(CM-8020)及びデータ解析と管理のためのワークステーションを用いた。試料注入量は30 µL、溶離液流速は1.5 mL/min、カラム温度は35°Cである。

分離カラムとして、東ソー製のTSKgel ODS-100Z(長さ:150 mm、内径:4.6 mm)を用い、40 mM LDS溶液を1.0 mL/minで約10時間通液することにより修飾した。これにより分離カラムの圧力は、2.5から4.4 MPaに増大した。

H<sup>+</sup>濃度の本法と公定法との測定値を比較するために、東亜 DKK 製の pH ガラス電極 IM-55G 型 ION METER を用いた。

#### 6.3.2.1.4 水素イオンの分離定量に用いた試薬

溶離液を調製するために、試薬として米山薬品製特級の塩化リチウム、和光純薬製容量分析用の1.0 M硫酸及び和光純薬製生化学用のLDSを各々使い、適宜、希釈混合して用いた。

1価陽イオン類(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>)の標準溶液を調製するために、試薬として和光純薬製特級の塩化物塩を各々使い、0.1 M溶液とし、適宜、希釈混合して用いた。

H<sup>+</sup>の標準溶液を調製するために、試薬として、公定法のようにpH緩衝溶液を用いるのではなく、和光純薬製容量分析用の1.0 M硫酸(ファクター：1.001)を用い、適宜、希釈して用いた。

### 6.3.2.2 実酸性試料の分析

本研究では、Fig. 6-3-1に示すように、実酸性水試料として、群馬県の草津温泉の源泉である湯畑及びその温泉水が流入する河川(湯川)に設置されている中和処理施設の前(各2点)の計5点で採取した。

これらは、ADVANTEC製の孔径0.2 μmのメンブランフィルター(DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE)によりろ過した後、IC装置に注入した。

## 6.3.3 結果及び考察

### 6.3.3.1 陰及び陽イオン類の同時分離

一般的な陰イオン類(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等)及び陽イオン類(Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)を同時分離計測するために、第2章で述べた研究と同様の分離条件を用いた結果、Fig. 6-3-2に示すように、陰及び陽イオン類の良好な同時分離が約20分以内で可能であり、0.0~2.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.996\sim 1.000$ )、検出限界(1.93~18.76 μM)及び再現性(0.5~2.59%)等も良好な結果であった。

### 6.3.3.2 水素イオンの分離

H<sup>+</sup>を分離定量するために、第2章で述べた研究と同様の実験条件を用いた結果、Fig. 6-3-3に示すように、H<sup>+</sup>及び共存する1価陽イオン類の良好な同時分離が約20分以内で可能であり、0.0~1.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.999$ )、検出限界(2.0 μM)及び再現性(0.8%)等も良好な結果であった。

### 6.3.3.3 中和処理による湯川の水質変化

以上の基礎的検討結果を踏まえ、草津温泉の源泉水及び4種類の酸性河川水試料に対して上述のICを適用した。その結果、IEC/CECによる陰イオン類及び陽イオン類の同時分離に関しては、Fig. 6-3-2-Aから明らかなように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、陰イオン類(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)及び陽イオン類(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)が各々分離・検出された。一方、CECによるH<sup>+</sup>及び1価陽イオン類の分離に関しては、Fig. 6-3-2-Bから明らかなように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、H<sup>+</sup>及び1価陽イオン類(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)が各々分離・検出された。

これらの分離計測結果を踏まえ、本法と公定法[29]によるH<sup>+</sup>の測定値を比較検討した結果、Fig. 6-3-3に示すように、全ての酸性河川水試料に関して良好な相関性( $R^2=0.999$ )が得ら

れたことから、本法による $H^+$ 濃度は、公定法による測定値と同等であるものと考えられた。

次に、中和処理工程における各イオン種の動態を明らかにするために、上述のICを用いて得られた陰イオン類、陽イオン類及び $H^+$ の濃度と各試料採取点の関係について検討した。その結果、Fig. 6-3-4に示すように、温泉源泉水中には、陰イオン類( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ )、陽イオン類( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )及び $H^+$ が各々認められ、酸性河川水中(中和地点の上流110 m及び60 m付近)には源泉水と同様のイオン種が認められ、温泉利用(加水等の希釈)による濃度減少が認められた。

しかしながら、中和地点の下流20 m付近の酸性河川水中には、上流60m付近と同様のイオン種が認められたが、中和施設から投入された石灰スラリーによる $Ca^{2+}$ 濃度の急激な増大(2.18 mMから10.75 mM)及びその中和作用による $H^+$ 濃度の急激な減少(11.77 mMから0.19 mM)が認められた。一方、中和反応に直接関与しない $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ 及び $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ に関して、大きな濃度変化は認められなかった。このことから、減少した $H^+$ と増大した $Ca^{2+}$ のイオン当量濃度はほぼ等しくなると考えられたが、得られた結果は、減少した $H^+$ のイオン当量濃度(11.58 mM)に対して、増大した $Ca^{2+}$ のイオン当量濃度は17.14 mMであったことから、 $Ca^{2+}$ の対イオンである $OH^-$ は $H^+$ の中和以外に、本法で測定不可能な陽イオン類により消費されたものと推測された。

そこで、それを明らかにするために、イオンバランスの観点から検討した。各イオン種の濃度、pH及びこれらから計算されたイオンバランスをTable. 6-3-1に示す。

その結果、温泉源泉水及び中和地点上流の河川水のイオンバランスは1.19-1.27であったことから、本法により測定不可能な陽イオン類の存在が示唆された。木川田ら[61]及び後藤[62]の報告によると、本研究で用いた酸性温泉水には $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ 及び $Al^{3+}$ の溶存が確認されており、それらの金属陽イオン類が $OH^-$ と反応し、水酸化物として沈殿することが報告されている。そこで、イオンバランスを計算するに際し、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ 及び $Al^{3+}$ の濃度等[61]を考慮すると、温泉源泉水に関して、その値は1.03であった。以上のことから、石灰スラリーによる中和処理工程においては、水素イオン以外に、共存する $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ 及び $Al^{3+}$ 等の存在を考慮する必要のあることが分った。

一方、中和処理後の河川水のイオンバランスは0.97-0.99であったことから、溶存すると考えられる $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ 及び $Al^{3+}$ 等が中和(水酸化物として沈殿)され、そのイオンバランスが1.0に近づいたものと考えられる。

次に、品木ダム定期報告書[63]によると、湯川の最終流入池である品木ダム湖においてpH5~6であるとされており、中和処理がほぼ完全に進行しているものと推測された。しかしながら、本研究における中和処理直後のそれは0.13 mM (pH 3.88)であったことから、処理後の河川水中において非常に緩慢な中和反応が起きているものと考えられた。これは、石灰スラリーの主成分である $Ca(OH)_2$ が弱塩基性であり、それによる強酸(硫酸及び塩酸)の中和が非常に緩慢に進行するためであると推測された。 [64]

#### 6.3.4 結論

以上述べた2種類のICを適用した結果、草津地区の酸性河川水の中和処理工程における陰イオン類、陽イオン類及び $H^+$ の動態がモニタリング可能であり、中和処理事業の適正化に資する有用な水質管理法であることが分かった。今後は、一般的な陰イオン類、陽イオン類に加え、 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 及び $Al^{3+}$ を含めた同時分離計測法の開発及び中和処理施設が設置されている湯川だけでなく、それが流入する品木ダムを含めた流域全体への適用実験を行う必要があると考えられる。

Table. 6-3-1 Analytical result of anions, cations, hydrogen concentration, pH and ionic valance in acidic hotspring and acidic river water

	$\text{SO}_4^{2-}$ (mM)	$\text{Cl}^-$ (mM)	$\text{Na}^+$ (mM)	$\text{K}^+$ (mM)	$\text{Mg}^{2+}$ (mM)	$\text{Ca}^{2+}$ (mM)	$\text{H}^+$ (mM)	pH	A/C
1	11.20	8.60	2.83	0.61	1.35	2.59	10.23	1.09	1.23
2	8.86	7.17	2.48	0.57	0.98	2.11	11.51	1.94	1.20
3	0.08	7.55	2.43	0.55	1.05	2.18	11.33	1.93	1.19
4	9.41	7.32	1.99	0.59	1.08	10.75	0.19	3.72	0.99
5	9.22	7.51	1.94	0.57	1.02	11.10	0.13	3.08	0.93

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-3-3.

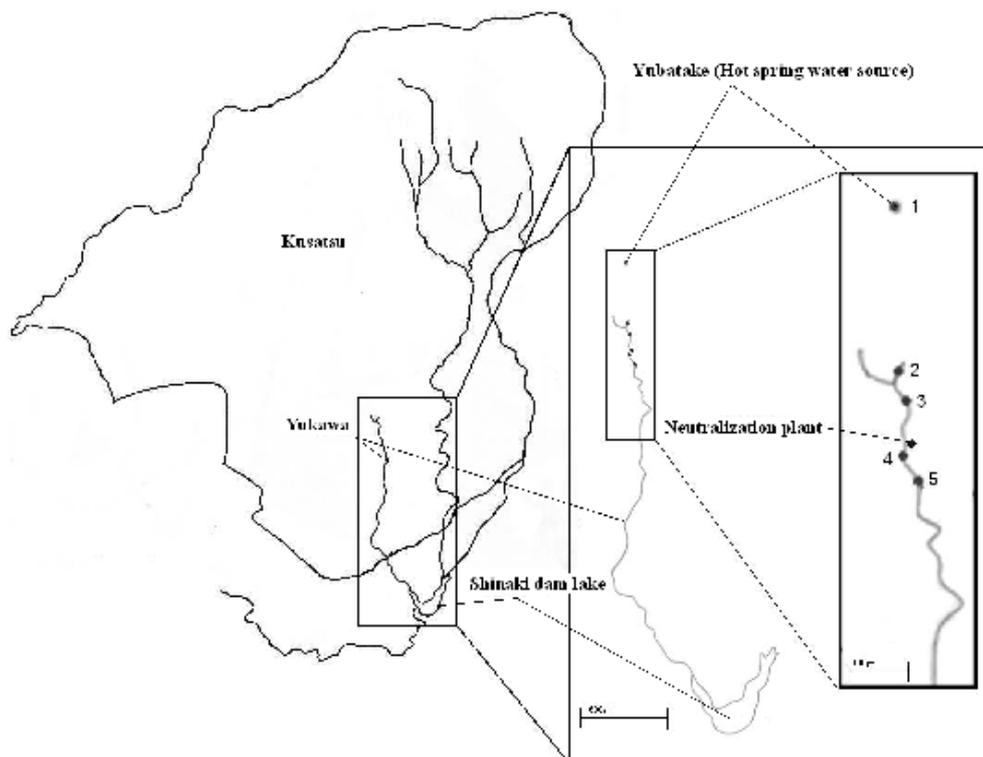


Fig. 6-3-1 Sampling locations at the Yukawa watershed in Gunma prefecture Japan.

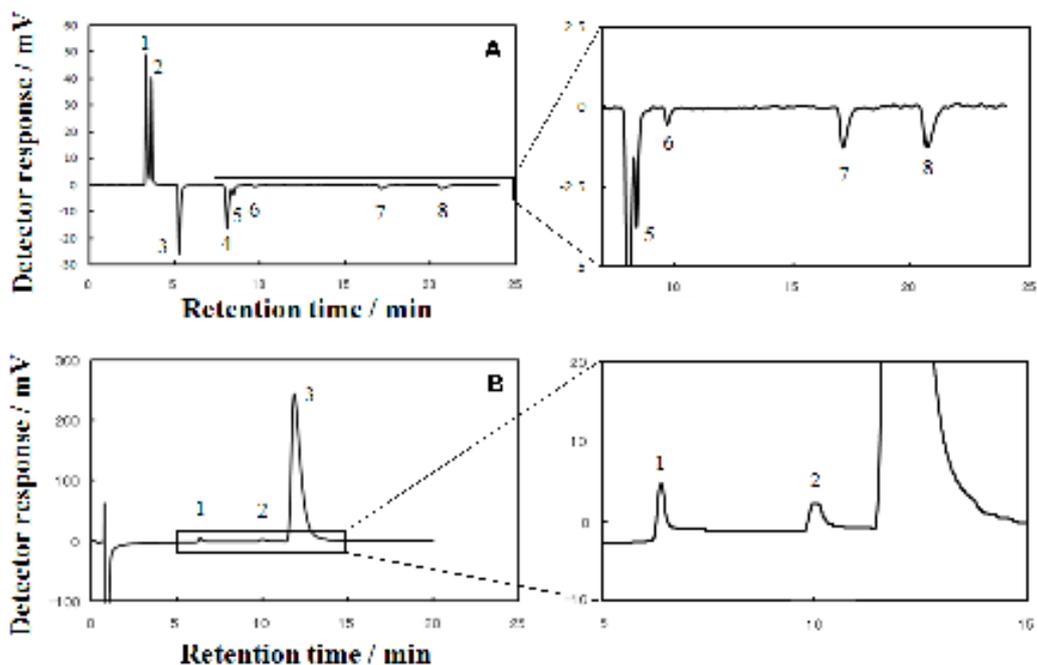


Fig. 6-3-2 Ion chromatograms in acidic river water obtained using optimized chromatographic conditions.

A: IEC/CEC chromatograms in acidic river water

Conditions

Separation column: TSKgel Super-IC-A/C(6.0 mm I.D.×150 mm); Guard column: TSKgel Super-IC-A/C (4.6 mm I.D.×20 mm) ; Column temperature: 40 °C; Flow rate: 0.6 ml/min; Injection volume: 30μL; Peaks: 1=SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2=Cl<sup>-</sup>, 3=eluent dip of tartaric acid, 4=eluent dip of succinic acid, 5=Na<sup>+</sup>, 6=K<sup>+</sup>, 7=Mg<sup>2+</sup>, 8=Ca<sup>2+</sup>.

B: CEC chromatograms in acidic river water

Conditions

Separation column: TSKgel ODS-100Z (4.6 mm I.D.×100 mm); Column temperature: 35°C; Flow rate: 1.5 mL/min; Injection volume: 30 μL; Peaks: 1= Na<sup>+</sup>, 2= K<sup>+</sup>, 3= H<sup>+</sup>.

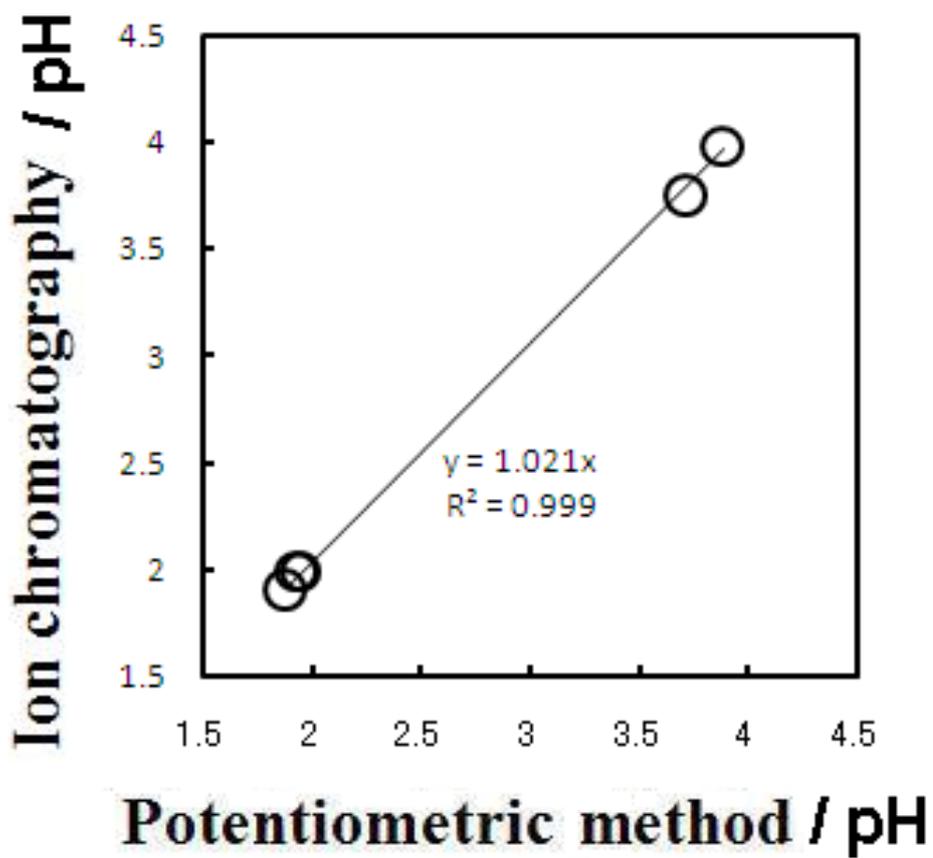


Fig. 6-3-3 Relationship between acidity ( $H^+$ ) in acidic river samples obtained using ion chromatographic method and the Standard method.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-3-1

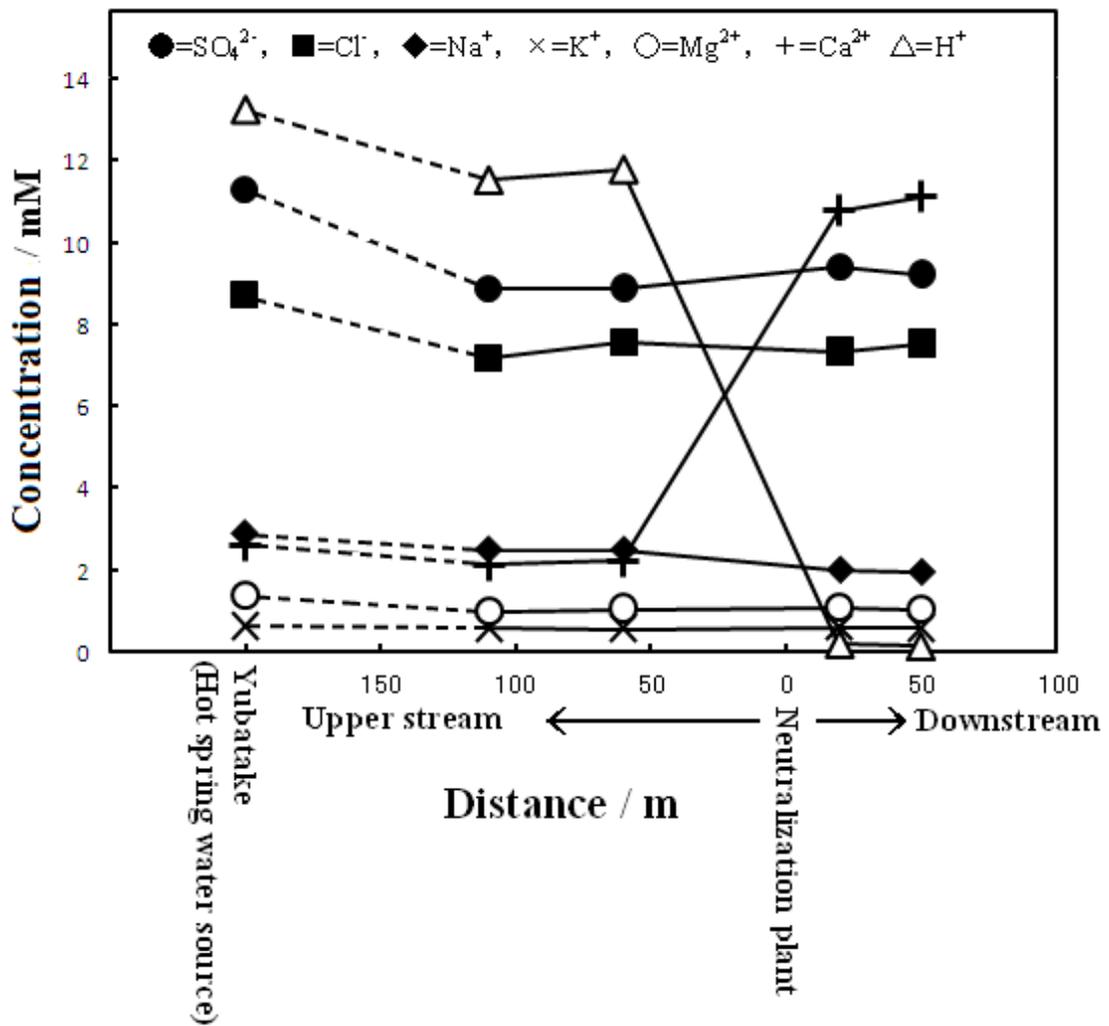


Fig. 6-3-4 Relationship among sampling locations and concentration of anions, cations and hydrogen

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-3-1

## 6.4 植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分の導電率検出イオンクロマトグラフィーによる測定

### 6.4.1 緒言

第2章において開発された主要陰イオン及び陽イオン類の分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC と、第3章において開発された酸度/アルカリ度の分離定量のための陽イオン交換型 IC は酸性沈着物質の植生への影響評価に適応された。

産業活動の活発化や都市化に伴う人口増加によって、各種工場等からの排煙や自動車からの排ガス中に含まれる二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)等の酸性ガスの排出量が増大し、これらは大気中で硝酸や硫酸等に変化した後、その中に含まれる塩基性物質(ダスト、粘土鉱物、アンモニア等)による中和反応を受けつつ、地表面に降下することが知られている。[65]これらの地表面への沈着は、環境、特に植生や水環境に対して大きな影響を与え、森林における樹木の枯死及び土壌水や陸水(湖沼、河川水等)の酸性化等、様々な植生及び水環境への影響が懸念されている。そのため、様々な水質モニタリング法による酸性沈着物質(以下、沈着物質)の植生への影響評価に関する研究が行われている。

[66-71]

このような植物体葉表面上の沈着物質の同時分離計測法として、陰イオンや陽イオンのイオンクロマトグラフィー(以下、IC)が各々適用され、その有用性が明らかにされている。[67-71]しかしながら、陰イオンと陽イオンは個別のICによって分離計測されているため、分析の効率化、高速化等の観点から簡便な陰イオン類及び陽イオン類の同時分離計測を可能にする水質モニタリングシステムの開発とその適応が求められている。

これまでに、田中らはイオン排除/陽イオン交換型 IC を用いる酸性雨(湿性沈着物質)中の陰イオン類(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)及び陽イオン類(Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)の同時分離計測法を開発し、東アジア地域における酸性雨のモニタリングに適用している。[26, 72-81]また、酸性雨に対する緩衝能の指標となるアルカリ度(炭酸水素イオン)をモニタリングするためのイオン排除型 IC を開発し、様々な pH の土壌水に対して適用している。[29, 82-85]これらの IC の適用により、陰イオンと陽イオンの当量濃度から算出されたイオンバランスは、ほぼ 1.0 となり、酸性雨のモニタリングにおけるこれらの IC の有用性を明らかにしている。[29, 82-85]

そこで、本研究ではこの酸性雨モニタリング技術を、乾性沈着物質の寄与が大きいと考えられる植物体の葉表面上の沈着物質に含まれる様々なイオン成分を同時計測するために適用した。本研究に適用した水質モニタリングシステムは、田中及び森らによる陰イオン類及び陽イオン類の同時分離計測を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムと弱酸性溶離液を用いる導電率検出イオン排除/陽イオン交換型 IC と田中及び小崎らによる植生や土壌の有する緩衝能の指標となるアルカリ度の分離定量を可能にする ODS-シリカゲル

分離カラムと酸性塩化リチウム溶離液を用いる導電率検出陽イオン交換型 IC から構成される。

その結果、植物体葉表面上に沈着した物質を水抽出した実際水試料中には、種々な陰イオン類及び陽イオン類に加えて、アルカリ度成分の存在が認められ、これら陽イオン類と陰イオン類の当量濃度から計算された実際水試料のイオンバランスは、0.94-1.00 と妥当な値であった。また、従来法では不可能であった陰イオン、陽イオン及びアルカリ度が簡便で迅速に同時分離計測できる利点があり、本法の葉表面上の沈着物質の水質モニタリングにおける有用性が明らかとなったので報告する。

## 6.4.2 実験

### 6.4.2.1 装置、分離カラム及び試薬

#### 6.4.2.1.1 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いたIC装置及び分離カラム

東ソー製 IC-2001 型 IC 装置及びデータの解析と管理のためのワークステーション(東ソー製 IC-WS) を用い、試料注入量は 30  $\mu\text{L}$ 、溶離液流速は 0.6 mL/min、カラム温度は 40°C である。

分離カラムとして、東ソー製のポリメタクリレートマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を充填した TSKgel Super IC-A/C (長さ:150 mm, 内径:6.0 mm)を用いた。また、分離カラムの劣化を防ぐために、同じ樹脂を充填したガードカラム(カラム長さ:20 mm, 内径:4.6 mm)を分離カラムの直前に設置した。

#### 6.4.2.1.2 陰及び陽イオン類の IC による同時分離定量に用いた試薬

溶離液を調製するために、和光製特級の酒石酸及び 18-crown-6 を各々用い、適宜、希釈混合して用いた。

陰イオン類及び陽イオン類の標準溶液を調製するために、同社製特級品の硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム及び硝酸カリウムを各々用いてそれぞれを 0.1 M とし、適宜、希釈混合して用いた。

#### 6.4.2.1.3 アルカリ度の分離定量に用いた IC 装置及び分離カラム

IC装置として、東ソー製のデュアルヘッドポンプ(DP-8020)、カラムオーブン(CO-8020)、導電率検出器(CM-8020)及びデータ解析と管理のためのワークステーションを用いた。試料注入量は100  $\mu\text{L}$ 、溶離液流速は1.5 mL/min、カラム温度は35°Cである。

分離カラムとして、東ソー製のTSKgel ODS-100Z(長さ:150 mm, 内径:4.6 mm)を用い、40 mMドデシル硫酸リチウム(LDS)溶液を1.0 mL/minで約10時間通液することにより表面修飾した。これにより分離カラムの圧力は、2.5から4.4 MPaに増大した。

#### 6.4.2.1.4 アルカリ度の IC による分離定量に用いた試薬

溶離液を調製するために、米山薬品製特級の塩化リチウム、和光製容量分析用の1.0 M硫酸及び和光純薬製生化学用のLDSを各々用い、適宜、希釈混合して用いた。

1価陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{K}^+$ )の標準溶液を調製するために、和光製特級の塩化物塩を各々用いてそれぞれ0.1 M溶液とし、適宜、希釈混合して用いた。

アルカリ度として、炭酸水素イオンの標準溶液を調製するために、和光製特級の炭酸水素ナトリウム溶液を調製し、JIS K 0102 工場排水試験法[29]に従ってpH 4.8による滴定による標定を行ったものを用い、目的に応じて適宜希釈して使用した。

#### 6.4.2.2 実際試料の採取及び前処理

本研究においては広島大学東広島キャンパス周辺の市道上に植樹されたアラカシ (*Quercus glauca*) を試料木とし、2009年12月9日にその16ヶ所(本)で各々枝葉30枚(合計表面積:約360  $\text{cm}^2$ )を採取し、葉表面上の種々なイオン成分を脱イオン水15 mLにより20回振とうして水抽出し、それを測定試料とした。

なお、少なくとも試料採取の前14日間はほぼ降雨が認められない気象条件であり、アメダスによると、試料採取日の最低気温は0.4°C、最高気温は10.4°Cであった。

これらは、ADVANTEC製の孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE)によりろ過した後、IC装置に注入した。

### 6.4.3 結果及び考察

#### 6.4.3.1 葉表面水抽出試料に含まれる陰及び陽イオン類の同時分離

一般的な陰イオン類( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )及び陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )を同時分離計測するために、既報[83]と同様の15mM酒石酸、2.5mM 18-crown-6の混合溶離液を用いた。その結果、Fig. 6-4-1-Aに示すように良好なイオンクロマトグラムが得られ、陰イオン類はイオン排除作用に基づく正のピークとして、陽イオン類は陽イオン交換作用に基づく負のピークとして約10分以内に良好に導電率検出された。また、0.0~2.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.996\sim 1.000$ )、検出限界(1.93~18.76  $\mu\text{M}$ )及び再現性(0.5~2.59%)等は良好な結果であった。

このイオン排除/陽イオン交換型IC をアラカシの葉表面沈着物質の水抽出試料へ適応した結果、Fig. 6-4-1-Bに示すように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、陰イオン類として $\text{SO}_4^{2-}$  (0.11~0.90 mM),  $\text{Cl}^-$  (0.43~1.63 mM)及び $\text{NO}_3^-$  (0.11~0.41 mM)が、陽イオン類として $\text{Na}^+$  (0.17~0.60 mM),  $\text{NH}_4^+$  (0.15~0.85 mM),  $\text{K}^+$  (0.11~0.36 mM),  $\text{Mg}^{2+}$  (0.03~0.18 mM)及び $\text{Ca}^{2+}$  (0.14~0.72 mM)が各々定量された。

#### 6.4.3.2 葉表面水抽出試料に含まれるアルカリ度の分離

アルカリ度成分を分離計測するために、40 mM 塩化リチウム、0.1 mM LDS及び0.05 mM 硫酸の混合溶離液を用いた。その結果、Fig. 6-4-2-Aに示すようにアルカリ度の標準試料として炭酸水素イオンを用いたとき、良好なイオンクロマトグラムが得られ、陽イオン類は陽イオン交換作用によって正のピークとして、アルカリ度は溶離液に含まれる水素イオンとの酸塩基中和反応によって負のピークとして約20分以内に良好に導電率検出された。また、0.0~1.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.999$ )、検出限界(2.0  $\mu\text{M}$ )及び再現性(0.8%)等も良好な結果であった。

この陽イオン交換型ICを前述と同様にアラカシの水抽出試料に適応した結果、Fig. 6-4-2-Bに示すように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、アルカリ度 (0.09~0.16 mM) が定量された。

なお、1価陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ )に関しては上述したイオン排除/陽イオン交換型ICとほぼ同様の値が得られたため、2価陽イオン類との同時分離の観点からイオン排除/陽イオン交換型ICの測定値を採用することとした。

#### 6.4.3.3 葉表面水抽出試料に含まれる陰イオン類と陽イオン類の間のイオンバランス

従来の研究からも明らかなように、陰イオン類と陽イオン類の間のイオンバランスを算出するためには、アルカリ度を考慮する必要がある。そこで、アルカリ度の分離計測のために、上述の陽イオン交換型ICを導入した。

その結果、イオン排除/陽イオン交換型IC及び陽イオン交換型ICの適応によって得られた陰イオン類、陽イオン類及びアルカリ度の当量イオン濃度から算出されたアラカシ葉表面に沈着した種々なイオン種間のイオンバランスは、Table. 6-4-1に示すように、0.94~1.00であったことから、陰イオン類、陽イオン類及びアルカリ度が適切に計測されていることが明らかとなった。

そこで、以下に、アラカシ葉表面に沈着した酸性雨の原因物質である酸性ガスに由来する強酸性の陰イオン類 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) の濃度に対する各種陽イオン類の濃度の間の相関関係について検討した。

なお、本研究では相関係数が約0.7以上のものを有意な相関関係にあるものとした。[84]

##### 6.4.3.3.1 塩化物イオンに対する各陽イオン類の相関関係

ICにより得られた陰イオン類及び陽イオン類の定量値に基づき、 $\text{Cl}^-$ と各種の陽イオン類の間の関係について検討した。その結果、Fig. 6-4-3に示すように、 $\text{Cl}^-$ の濃度の増大により、各陽イオン類のそれは、ほぼ直線的に増大し、それらの相関係数は、 $\text{Na}^+$ に関して0.99、 $\text{NH}_4^+$ に関して0.93、 $\text{K}^+$ に関して0.91、 $\text{Mg}^{2+}$ に関して0.91、 $\text{Ca}^{2+}$ に関して0.78であり、全ての陽イオン類との間には有意な相関関係が認められることが分かった。

このように、Cl<sup>-</sup>に対する各種陽イオン類の相関係数はすべて約0.7以上と有意な相関係数が得られたことから、採取場所及び採取時間が同じであれば、大気から受ける影響も同様であるため、大気中における酸塩基中和反応の結果生じる大気降下物に含まれるCl<sup>-</sup>に対する各陽イオン類の濃度比はほぼ一定であることが分かった。

#### 6.4.3.3.2 硫酸イオンに対する各陽イオン類の相関関係

ICにより得られた陰イオン類及び陽イオン類の定量値に基づき、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と各種の陽イオン類の関係について検討した。その結果、Fig. 6-4-4に示すように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度の増大により、各陽イオン類のそれは、ほぼ直線的に増大し、それらの相関係数は、Na<sup>+</sup>に関して0.78、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に関して0.87、K<sup>+</sup>に関して0.86、Mg<sup>2+</sup>に関して0.97、Ca<sup>2+</sup>に関して0.98であり、全ての陽イオン類との間には有意な相関関係が認められることが分かった。

上記のCl<sup>-</sup>の結果と同様に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に対する各種陽イオン類の相関係数はすべて約0.7以上と有意な相関係数が得られたことから、大気中における酸塩基中和反応の結果生じるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に対する各陽イオン類の濃度比はほぼ一定であることが分かった。

#### 6.4.3.3.3 硝酸イオンに対する各陽イオン類の相関関係

ICにより得られた陰イオン類及び陽イオン類の定量値に基づき、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と各種の陽イオン類の関係について検討した。その結果、Fig. 6-4-5に示すように、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度の増大により、各陽イオン類のそれは、ほぼ直線的に増大し、それらの相関係数は、Na<sup>+</sup>に関して0.94、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に関して0.95、K<sup>+</sup>に関して0.95、Mg<sup>2+</sup>に関して0.95、Ca<sup>2+</sup>に関して0.86であり、全ての陽イオン類との間には有意な相関関係が認められることが分かった。

このことから、Cl<sup>-</sup>やSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>による結果と同様に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対する各種陽イオン類の相関係数はすべて約0.7以上と有意な相関係数が得られたことから、大気中における酸塩基中和反応の結果生じるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対する各陽イオン類の濃度比はほぼ一定であることが分かった。

#### 6.4.3.3.4 各陰及び陽イオン類の形態の推定

海洋観測指針[85]によると、海水中のCl<sup>-</sup>の形態は、ほぼ塩化ナトリウムから構成されていることから、このCl<sup>-</sup>は海塩に由来する割合が大きいのと考えられる。

そこで、海洋観測指針に従って、沈着物質中のNa<sup>+</sup>の全量を海塩由来とし、海水中の主要塩類の組成（陰イオン類：SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=7.68%；Cl<sup>-</sup>=55.04%）（陽イオン類：Na<sup>+</sup>=30.61%；K<sup>+</sup>=1.10%；Mg<sup>2+</sup>=3.69%；Ca<sup>2+</sup>=1.16%）に基づいて、海塩由来の塩類（陰及び陽イオン類）を差し引いたところ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の約35%が海塩由来、残りの約65%が非海塩由来（火山活動及び化石燃料の燃焼等）であることが分かった。

また、Cl<sup>-</sup>については、その約71%が海塩由来、約29%が非海塩由来であることが分かった。

尚、 $\text{NO}_3^-$ は海水中には殆ど含まれないことから、ここでは、その100%が非海塩由来のものとして評価できる。

海水中の陰イオン類と同様に、陽イオン類についても海塩の影響を差し引いたところ、 $\text{K}^+$ は、その約6%が海塩由来、残りの94%が非海塩由来であることが分かった。

$\text{Mg}^{2+}$ は、その約59%が海塩由来、残りの41%が非海塩由来であることが分かった。

$\text{Ca}^{2+}$ は、その約5%が海塩由来、残りの95%が非海塩由来であり、大気中の粘土鉱物を含む無機系の粉塵の影響が大きいことが推測された。

尚、 $\text{NH}_4^+$ は海水中には殆ど含まれないため、その100%が非海塩由来（生物学的反応に基づく生成等）として評価できる。

#### 6.4.4 結論

以上の結果から、陰及び陽イオンの同時測定を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラム及び弱酸性溶離液を用いるイオン排除/陽イオン交換型IC とアルカリ度の測定を可能にするLDSが表面修飾されたODS-シリカゲル分離カラム及び酸性の塩化リチウム溶離液を用いる陽イオン交換型ICからなる水質モニタリングシステムは、植物体葉表面上に沈着した各種のイオン性物質の測定に有用であることが分かった。

本システムを用いて測定された各種の陰イオン、陽イオン及びアルカリ度から算出されたイオンバランスは、0.94～1.00であったことから、葉表面上のイオン性の沈着物質が適切に測定されていることが明らかとなった。

今後の課題としては、本システムの更なる改善、たとえば、陰イオン、陽イオン及びアルカリ度の同時分離計測を可能にする測定システムの開発に加え、植物体葉表面の沈着物質の長期的な測定により、酸性沈着物質の植生環境を含む自然環境への影響評価についても検討する必要があると思われる。

Table 6-4-1 Analytical result of anions, cations, alkalinity and ionic valance in extracted water from tree leaves surface

Sample	Concentration / mM									
Extracted water from tree leaves surface	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mM)	Cl <sup>-</sup> (mM)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	Na <sup>+</sup> (mM)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mM)	K <sup>+</sup> (mM)	Mg <sup>2+</sup> (mM)	Ca <sup>2+</sup> (mM)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	Ionic valance ※
1	0.15	0.66	0.15	0.3	0.34	0.15	0.04	0.14	0.12	0.94
2	0.14	0.51	0.11	0.23	0.16	0.12	0.06	0.19	0.16	0.96
3	0.16	0.69	0.15	0.29	0.34	0.15	0.05	0.16	0.12	0.94
4	0.18	0.58	0.15	0.24	0.21	0.13	0.05	0.22	0.10	0.94
5	0.11	0.66	0.12	0.30	0.27	0.13	0.04	0.15	0.14	0.95
6	0.22	0.47	0.12	0.18	0.20	0.16	0.05	0.24	0.11	0.97
7	0.14	0.43	0.11	0.17	0.21	0.15	0.03	0.19	0.15	1.00
8	0.22	0.66	0.18	0.25	0.38	0.18	0.06	0.21	0.12	0.96

※total equivalent conductance of cations / total equivalent conductance of anions

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-4-1 and Fig. 6-4-2.

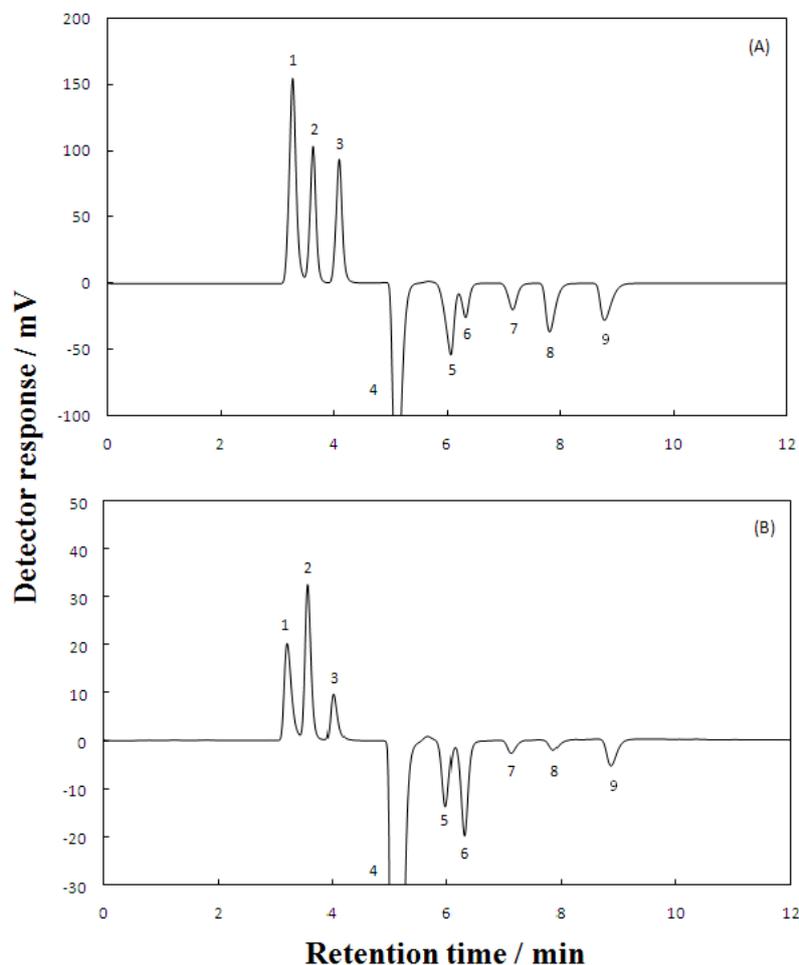


Fig. 6-4-1 Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of anions and cations by elution with a mixture of 15mM tartaric acid and 2.5mM 18-crown-6.

A: Standard sample (0.5 mM NaHCO<sub>3</sub>, 2.5 mM NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl)

B: Extracted water from tree leaves surface

#### Conditions

Separation column: TSKgel Super-IC-A/C(6.0 mm(ID)×150 mm); Column temperature: 40 °C;  
 Flow rate: 0.6 ml/min; Injected sample: a mixture of 0.1 mM MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KI, NaF,  
 0.5 mM HCOOH and 1.0 mM CH<sub>3</sub>COOH; Injection volume: 30μl; Peak number: 1= SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2= Cl<sup>-</sup>,  
 3= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4=eluent dip (tartaric acid), 5= Na<sup>+</sup>, 6= NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 7= K<sup>+</sup>, 8= Mg<sup>2+</sup>, 9= Ca<sup>2+</sup>

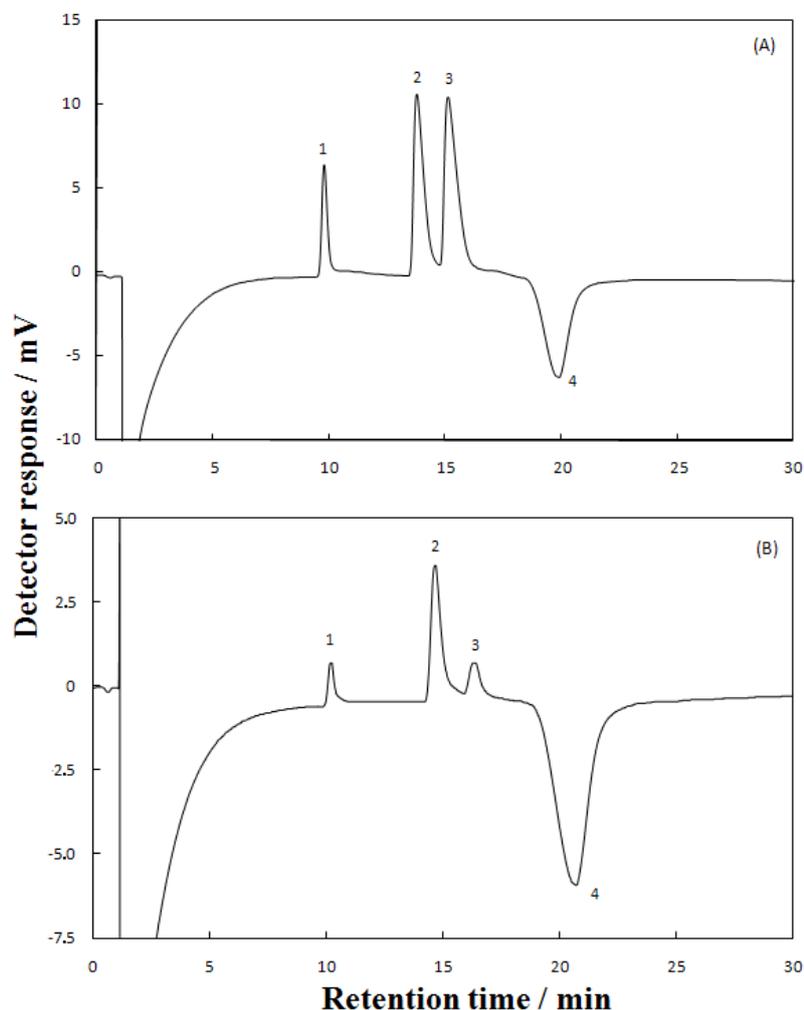


Fig. 6-4-2 Cation-exchange chromatographic separation of monovalent cations and acidity ( $\text{H}^+$ ) / Alkalinity by elution with a mixture of 40 mM LiCl, 0.05 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.1 mM LiDS as eluent.

A: Standard sample (0.5 mM  $\text{NaHCO}_3$ , 2.5 mM NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl)

B: Extracted water from tree leaves surface

#### Conditions

Separation column: TSKgel ODS-100Z (4.6 mm(ID)  $\times$  150 mm); Column temperature: 35  $^\circ\text{C}$ ;  
 Flow rate: 1.5 ml/min; Injection Samples: a mixture of 2.5 mM NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl and 0.5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 Injected sample: 0.1 mM  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , KI, NaF, 0.5 mM HCOOH and 1.0 mM  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
 Injection volume: 100  $\mu\text{L}$ ; Peak number: 1=  $\text{Na}^+$ , 2=  $\text{NH}_4^+$ , 3=  $\text{K}^+$ , 4= Alkalinity

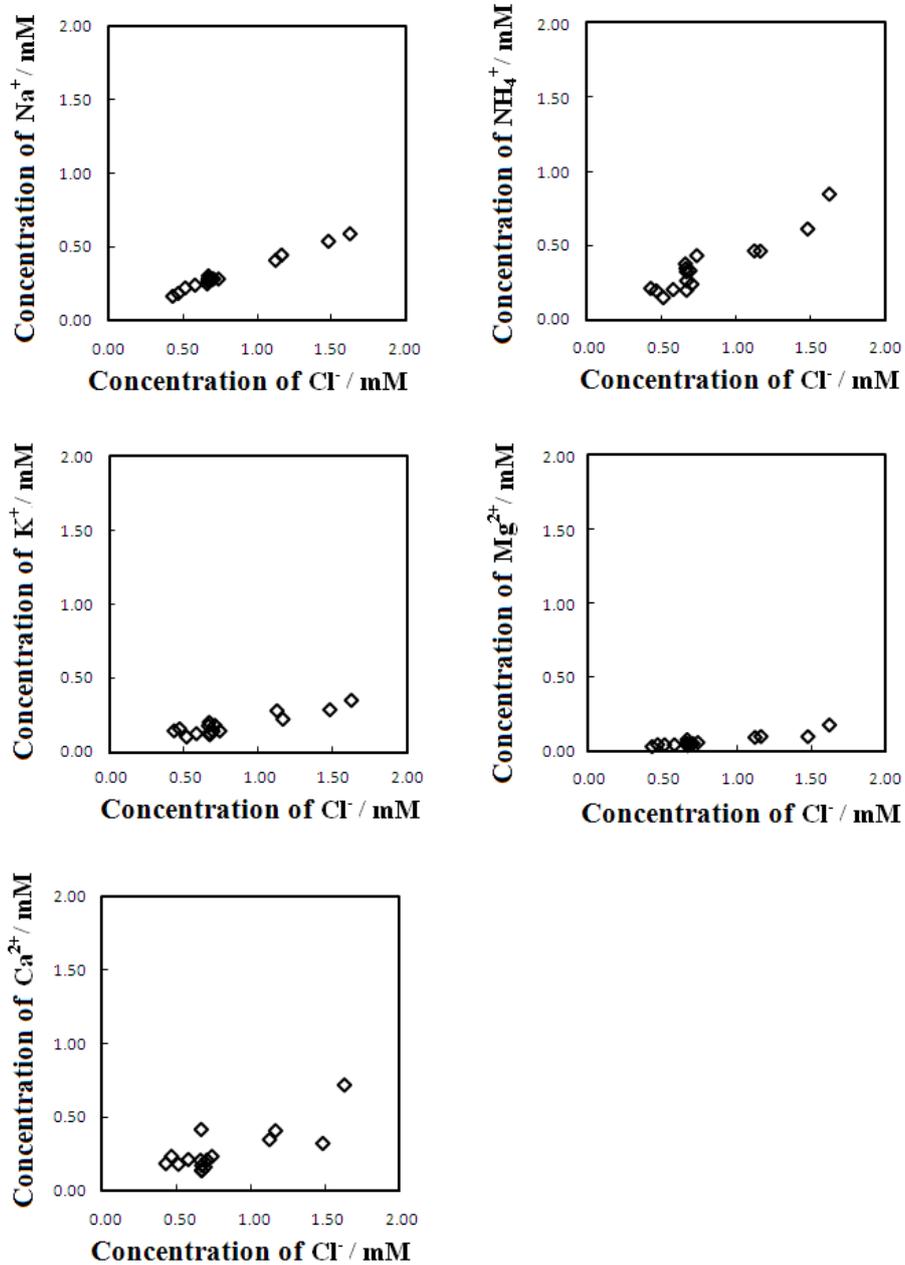


Fig. 6-4-3 Relationship between concentration of Cl<sup>-</sup> and cations concentration in extracted water from tree leaves surface

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-4-1 and Fig. 6-4-2.

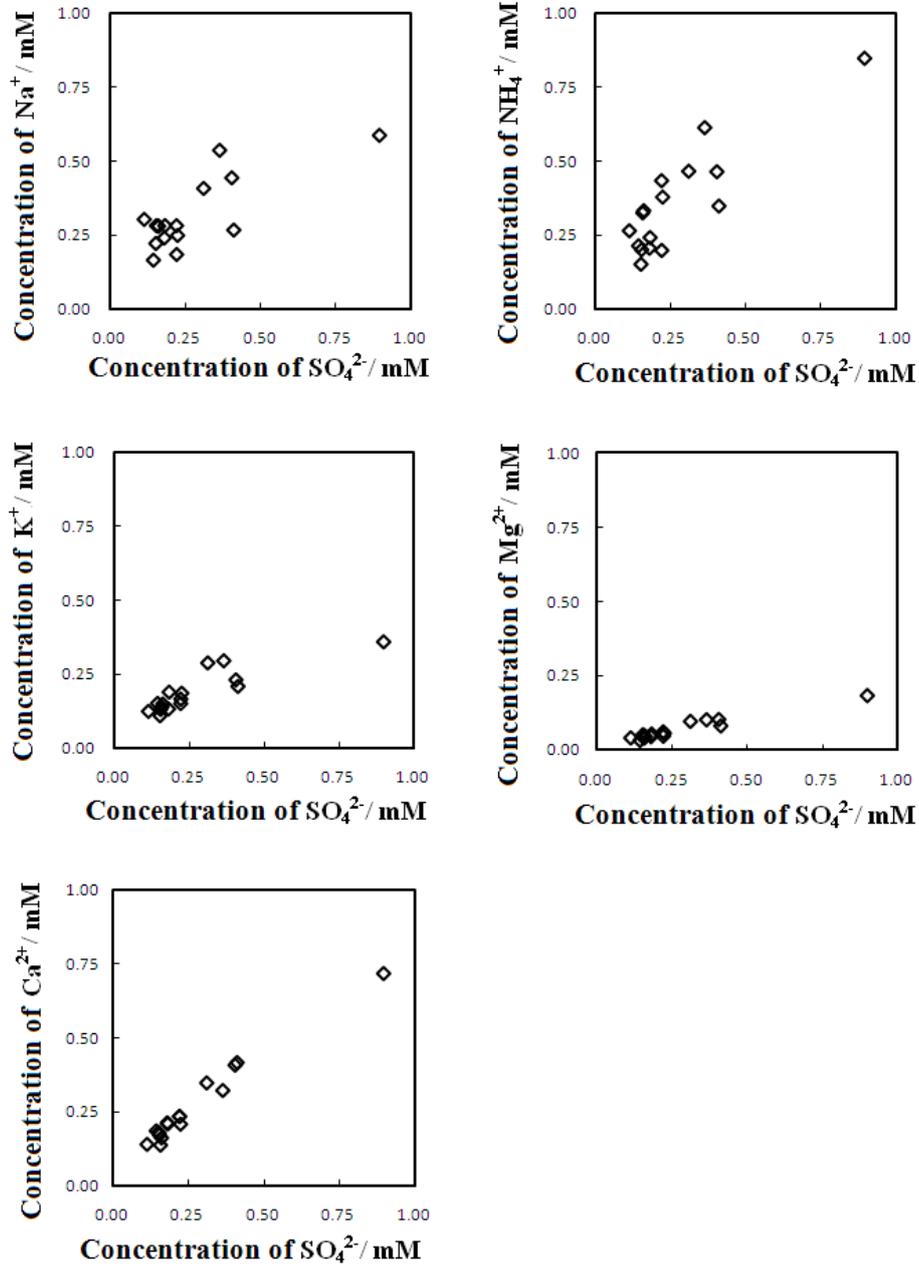


Fig. 6-4-4 Relationship between concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and cations concentration in extracted water from tree leaves surface

Other conditions are same as in Fig. 6-4-1 and Fig. 6-4-2.

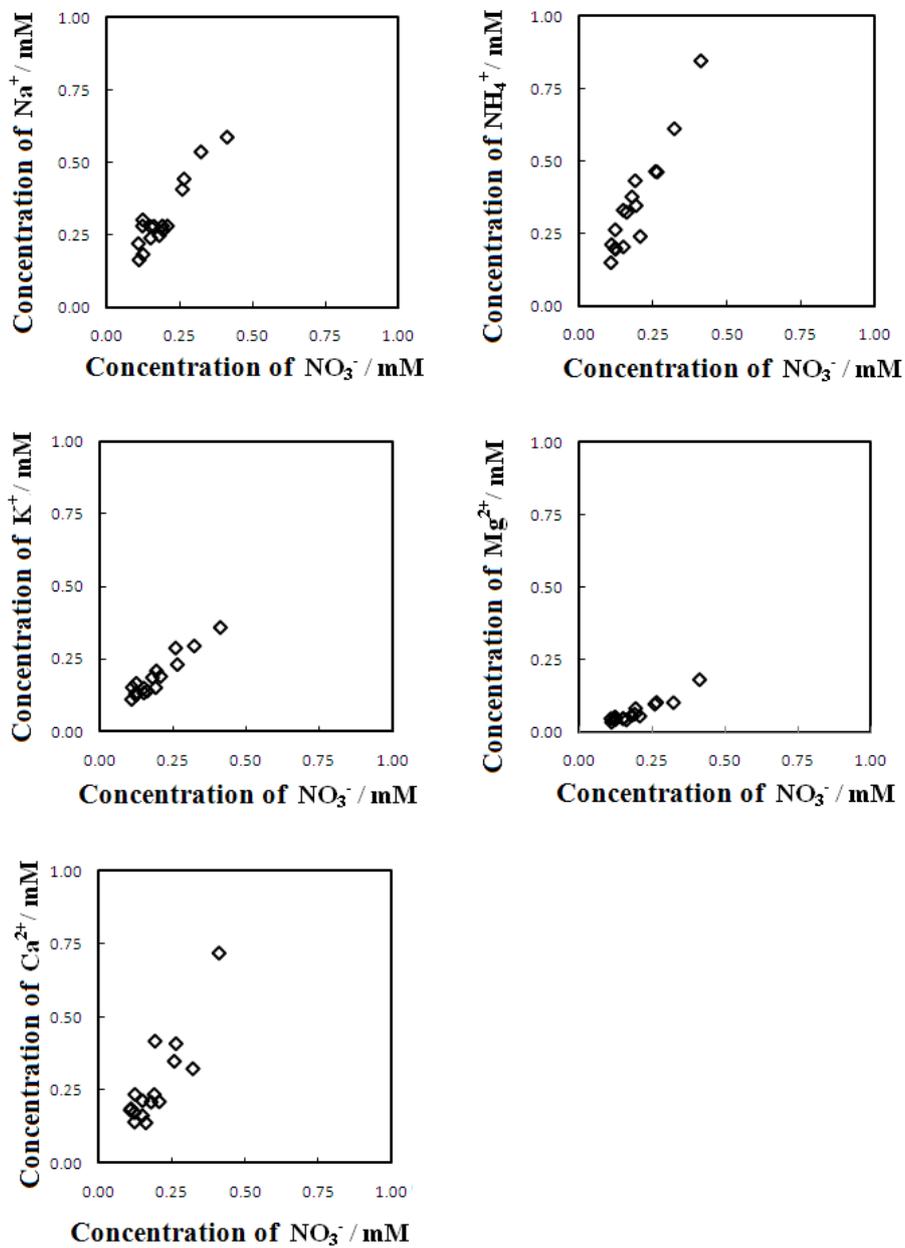


Fig. 6-4-5 Relationship between concentration of  $\text{NO}_3^-$  and cations concentration in extracted water from tree leaves surface

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-4-1 and Fig. 6-4-2.

## 6.5 インドネシア・ジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質評価へのイオン排除/陽イオン交換型 IC 及びイオン排除型 IC の適応

### 6.5.1 緒言

本研究では、主要陰イオン及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型 IC[24]及び第4章において開発された無機イオン性栄養塩類の逐次分離計測のためのイオン排除型 IC はインドネシア・ジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質評価に適応された。

近年の急速な経済発展に伴う人間活動、農業活動、産業活動に由来する排水等の流入によって様々なイオン成分が水に溶け込み、それらの濃度が「自然浄化能」を超えた時、様々な水環境問題を引き起こすことが知られている。特に、発展途上国における水環境問題の顕在化は著しく、今後、発展途上国において持続的に水資源を利活用する上で、水資源を適切に管理していくことが必須であり、そのための水質モニタリング技術の向上は最も重要な課題であり、発展途上国の国情に合わせた簡便・低コストな水質モニタリング技術の開発が望まれている。

これまで、我々の研究室では、様々な水質モニタリング技術の中で、様々な環境水試料中に含まれるイオン種の高感度な同時分離計測を可能にする IC に着目し、主要陰イオン類、陽イオン類、アルカリ度、無機イオン性栄養塩類等の同時分離定量を可能にする簡便な IC の分離に関する基礎的検討及び国内への適応に関する研究を行ってきた。

そこで、本研究ではこれまでに開発された主要陰イオン及び陽イオン類の同時分離計測を可能にするイオン排除/陽イオン交換型 IC 及び無機イオン性栄養塩類の逐次分離計測を可能にするカラム切り替えバルブが敷設されたイオン排除型 IC を用いて、水環境問題の顕在化が著しいインドネシアの首都ジャカルタ中心部を流れるチリウン川の水質評価を行った。

### 6.5.2 実験

#### 6.5.2.1 装置、分離カラム及び試薬

##### 6.5.2.1.1 陰及び陽イオン類の同時分離定量に用いたIC装置及び分離カラム

東ソー製 IC-2001 型 IC 装置及びデータの解析と管理のためのワークステーション(東ソー製 IC-WS) を用い、試料注入量は 30  $\mu$ L、溶離液流速は 0.6 mL/min、カラム温度は 40°C である。

分離カラムとして、東ソー製のポリメタクリレートマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂を充填した TSKgel Super IC-A/C (長さ:150 mm, 内径:6.0 mm)を用いた。また、分離カラムの劣化を防ぐために、同じ樹脂を充填したガードカラム(カラム長さ:20 mm, 内径:4.6 mm)を分離カラムの直前に設置した。

#### 6.5.2.1.2 陰及び陽イオン類の IC による同時分離定量に用いた試薬

溶離液を調製するために、和光製特級の酒石酸及び 18-crown-6 を各々用い、適宜、希釈混合して用いた。

陰イオン類及び陽イオン類の標準溶液を調製するために、同社製特級の硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム及び硝酸カリウムを各々用いてそれぞれを 0.1 M とし、適宜、希釈混合して用いた。

#### 6.5.2.1.3 無機イオン性栄養塩類及びアルカリ度の分離定量に用いた IC 装置及び分離カラム

溶離液送液用ポンプ (Tosoh IC-2001) , カラム用恒温槽 (Tosoh CO-8020) , 電気伝導度検出器, 700 nm に設定された紫外可視吸光検出機 (Tosoh UV-8020) 及びデータ処理のための IC ワークステーション (Tosoh IC-WS data processor) , 各無機イオン性の栄養塩類の分離に適したカラムを選択するための 3 つの 6 方カラム切り替えバルブ, リン酸イオン及びケイ酸イオンの検出のためのモリブデンブルー法における発色試薬 (50 mM 硫酸-10 mM モリブデン酸ナトリウム) の送液ポンプ (Tosoh DP-8020) 及び還元試薬 (50 mM アスコルビン酸) の送液ポンプ (SHIMADZU LC-10AD) から構成される。また, モリブデンブルー法における反応試薬及び還元剤のための反応コイルは各々 6 m のピーク製のチューブ (内径 0.25 mm) を用いて製作された。

$\text{HCO}_3^-$ , リン酸イオン及びケイ酸イオンの分離のために東ソー製の  $\text{H}^+$  型の弱酸性陽イオン交換樹脂が充填された TSKgel SuperIC-A/C (6 mm I.D.  $\times$  150 mm) を用いた。  $\text{HCO}_3^-$  の高感度導電率検出のための  $\text{K}^+$  型への変換のために東ソー製 TSKgel SCX (4.6 mm I.D.  $\times$  50 mm) を用いた。これらのカラムは恒温槽内で 40 °C で保持された。

#### 6.5.2.1.4 無機イオン性栄養塩類及びアルカリ度の IC による分離定量に用いた試薬

$\text{HCO}_3^-$  の標準溶液として、和光製特級の塩化物塩を用いて各 0.1 M 溶液を調製した。リン酸イオン及びケイ酸イオンの標準溶液として、同社製の 1000 ppm のリン酸標準液及びケイ酸標準液を用いた。モリブデン青法における発色試薬として同社製容量分析用試薬の 1.0 M 硫酸及び特級試薬のモリブデン酸ナトリウムを用いて調整された 0.1 M 溶液を、還元試薬として同社製特級のアスコルビン酸ナトリウムを用いて調整された 0.1 M 溶液を用いた。これらを目的に応じて適宜希釈して使用した。

#### 6.5.2.1.5 河川水試料

本研究では実際試料としてFig. 6-5-1に示すように、インドネシア・ジャカルタ都市部に位置するチリウン川の上流から下流にかけて18点から採水し、採水後、孔径0.2 μmのメンブランフィルター (DISMIC<sup>®</sup>-25<sub>HP</sub> PTFE, Advantec製) によりろ過し、6°Cで冷蔵保存した。

### 6.5.3 結果及び考察

#### 6.5.3.1 チリウン川河川水試料に含まれる陰及び陽イオン類の同時分離

一般的な陰イオン類( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )及び陽イオン類( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )を同時分離計測するために、15 mM酒石酸、2.5 mM 18-crown-6の混合溶離液を用いた。その結果、Fig. 6-5-2-Aに示すように良好なイオンクロマトグラムが得られ、陰イオン類はイオン排除作用に基づく正のピークとして、陽イオン類は陽イオン交換作用に基づく負のピークとして約10分以内に良好に導電率検出された。

最適分離条件下における0.0~2.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.996\sim 1.000$ )、検出限界(1.93~18.76 μM)及び再現性(0.5~2.59%)等は良好な結果であった。

このイオン排除/陽イオン交換型IC をチリウン川の河川水試料へ適応した結果、Fig. 6-5-2-Bに示すように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、陰イオン類として $\text{SO}_4^{2-}$  (0.075~0.241 mM),  $\text{Cl}^-$  (0.185~1.961 mM)及び $\text{NO}_3^-$  (0.145~0.145 mM)が、陽イオン類として $\text{Na}^+$  (0.280~2.590 mM),  $\text{NH}_4^+$  (0.012~0.614 mM),  $\text{K}^+$  (0.058~0 mM),  $\text{Mg}^{2+}$  (0.157~0.408 mM)及び $\text{Ca}^{2+}$  (0.564~0.2.508 mM)が各々定量された。

#### 6.5.3.2 チリウン川河川水試料に含まれる $\text{HCO}_3^-$ の分離

$\text{HCO}_3^-$ を同時分離計測するために、溶離液に水を用い、 $\text{HCO}_3^-$ は $\text{H}^+$ 型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムによって $\text{pK}_a$ の強さに依存したイオン排除作用によって他の陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) から分離され、その後、直列に接続された $\text{K}^+$ 型の強酸性陽イオン交換樹脂分離カラムによって $\text{H}^+$ 型から $\text{K}^+$ 型に変換され、導電率検出器を用いて検出した。

その結果、Fig. 6-5-3-Aに示すように良好なイオンクロマトグラムが得られ、約10分以内に良好に導電率検出された。

最適分離条件下における0.01~1.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.999$ )、検出限界(0.51 μM)及び再現性(0.5%)等は良好な結果であった。

このイオン排除/陽イオン交換型IC をチリウン川の河川水試料へ適応した結果、Fig. 6-5-3-Bに示すように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、 $\text{HCO}_3^-$  (0.758~2.685 mM)が定量された。

#### 6.5.3.3 チリウン川河川水試料に含まれるリン酸イオン及びケイ酸イオン

リン酸イオン及びケイ酸イオンを同時分離計測するために、溶離液に水を用い、リン酸

イオン及びケイ酸イオンはH<sup>+</sup>型の弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムによってpK<sub>a</sub>の強さに依存したイオン排除作用によって他の陰イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) から分離された。その後、発色試薬 (50 mM 硫酸-10 mM モリブデン酸ナトリウム) 及び還元試薬 (50 mM アスコルビン酸) を用いるモリブデン青法によって紫外可視吸光検出機 (700 nm) を用いて選択的に検出した。

その結果、 Fig. 6-5-4-Aに示すように良好なイオンクロマトグラムが得られ、約8分以内に良好に導電率検出された。

最適分離条件下における0.01-1.0 mMの間の検量線の直線性( $r^2=0.999$ )、検出限界(0.51  $\mu$ M)及び再現性(0.5%)等は良好な結果であった。

このイオン排除/陽イオン交換型IC をチリウン川河川水試料へ適応した結果、 Fig. 6-5-4-Bに示すように、良好なイオンクロマトグラムが得られ、リン酸イオン (0.002~0.022 mM)、ケイ酸イオン (0.122~0.432 mM)が定量された。

最適分離条件下におけるリン酸イオン及びケイ酸イオンの検量線はそれぞれ0-5 ppmの間で各々良好な直線性を示した ( $r^2 = 0.99-1.00$ ) 。

最適分離条件下における検出限界濃度は、 0.5 ppmのリン酸イオン及びケイ酸イオンを分離カラム内に導入して得られた各々のピーク面積から計算された結果、S/N=3において、リン酸イオン= 3.40  $\mu$ M及びケイ酸イオン= 2.20  $\mu$ Mであった。

最適分離条件下におけるリン酸イオン及びケイ酸イオンのピーク面積の相対標準偏差 (n = 10) は0.36-1.06 %と良好な値が得られた。

河川水に対してリン酸イオン及びケイ酸イオンを 2 ppm になるように添加した際の平均回収率は 97~99.9 %と良好な結果であった。

#### 6.5.3.4 実際試料への適応

本ICシステムをチリウン川に適応した結果、採水地点において得られた各イオン種の濃度、電気伝導度 (EC) , 溶存酸素量 (DO) 及びイオンバランスの値をTable 6-5-1に、その濃度の変化をFig. 6-5-5に示す。

種々な陰イオン及び陽イオン類については、上流から下流に向かうに従って人間活動の増加に伴いその濃度も増大し、下流部分においてその濃度は非常に高い値を示した。これは、チリウン川河口部にジャカルタの中心部が位置し、生活排水及び産業排水等の環境負荷が最も高い地域であるためと考えられる。

しかしながら、NO<sub>3</sub>については、他の陰イオン及び陽イオン類と同様に上流から中流に向かうに従って人間活動の増加に伴いその濃度も増大するものの、下流部分においてその濃度は減少した。そこで、他の陰イオン及び陽イオンと挙動の異なるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びそれに関係するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、溶存酸素量 (DO) の関係についてFig. 6-5-6に示す。

上流部においては、河川水中のDOの値が7.36~4.73 ppmであったため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の硝化反応

が進行するため、その濃度は0.018~0.027 mMと低濃度であり、一方、硝化作用の結果、生成されるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度は0.103~0.145 mMであった。

一方、下流部では、河川水中DOが上流から下流に向かうに従って人間活動の増加に伴う水質汚濁が進行するため、0.39~1.29 ppmと低い値を示した。このことから、下流部分における河川水中は貧酸素状態であり、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度は下流部において0.304~0.614 mMと高濃度であったにもかかわらず、その硝化作用により生成されるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度は下流部において0.037 mMと低濃度であった。これは、河川水中が貧酸素状態であり、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の硝化が進まず、また、貧酸素状態であるためNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は脱窒素反応によって窒素ガスとして大気中に放出されたためと推測された。

#### 6.5.4 結論

以上の結果から、主要陰イオン及び陽イオン類の同時分離計測を可能にするイオン排除/陽イオン交換型 IC 及び第 4 章において開発された無機イオン性栄養塩類の逐次分離定量を可能にするカラム切り替えバルブが敷設されたイオン排除型 IC を用いることにより、水環境問題の顕在化が著しいインドネシアの首都ジャカルタ中心部を流れるチリウン川の水質評価が可能であり、本研究において開発された種々な IC の発展途上国における水質モニタリングにおける有用性が実証された。

Table 6-5-1. Analytical results of water quality of several Ciliwung-River waters obtained using advanced ion chromatography.

Sampling Point	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /mM	Cl <sup>-</sup> /mM	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mM	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /mM	Na <sup>+</sup> /mM	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /mM	K <sup>+</sup> /mM
1	0.241	1.961	0.037	2.685	2.590	0.614	0.177
2	0.195	0.662	0.037	2.053	1.068	0.304	0.118
3	0.203	1.017	0.037	2.177	1.716	0.400	0.134
4	0.136	0.430	0.069	1.529	0.708	0.170	0.092
5	0.139	0.420	0.102	1.674	0.730	0.172	0.099
6	0.107	0.317	0.114	1.295	0.542	0.084	0.086
7	0.099	0.287	0.131	1.086	0.493	0.061	0.081
8	0.095	0.270	0.135	1.028	0.463	0.049	0.080
9	0.088	0.265	0.145	0.970	0.439	0.050	0.074
10	0.078	0.234	0.134	0.838	0.388	0.028	0.069
11	0.084	0.241	0.145	0.937	0.408	0.023	0.072
12	0.083	0.246	0.142	0.878	0.411	0.020	0.067
13	0.079	0.330	0.132	0.885	0.501	0.022	0.089
14	0.058	0.158	0.103	0.670	0.280	0.016	0.058
15	0.074	0.222	0.128	1.157	0.401	0.012	0.070
16	0.080	0.230	0.135	0.921	0.430	0.042	0.070
17	0.081	0.182	0.127	0.920	0.341	0.015	0.070
18	0.075	0.185	0.145	0.758	0.337	0.018	0.069

Sampling Point	Mg <sup>2+</sup> /mM	Ca <sup>2+</sup> /mM	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -P/mM	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Si/mM	DO/ppm
1	0.408	1.313	0.022	0.432	—
2	0.286	1.059	0.004	0.377	—
3	0.287	1.013	0.009	0.349	1.290
4	0.250	2.508	0.004	0.374	—
5	0.257	0.870	0.005	0.404	0.390
6	0.232	0.781	0.003	0.355	1.590
7	0.219	0.740	0.003	0.378	—
8	0.219	0.721	0.003	0.344	1.600
9	0.213	0.705	0.003	0.353	—
10	0.197	0.623	0.003	0.397	—
11	0.208	0.671	0.003	0.332	4.730
12	0.208	0.674	0.003	0.369	—
13	0.209	0.663	0.002	0.305	—
14	0.157	0.564	0.002	0.230	5.730
15	0.193	0.599	0.002	0.122	6.100
16	0.207	0.646	0.002	0.290	—
17	0.231	0.683	0.003	0.349	—
18	0.190	0.598	0.002	0.261	7.360

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-5-2, Fig. 6-5-3 and Fig. 6-5-4.

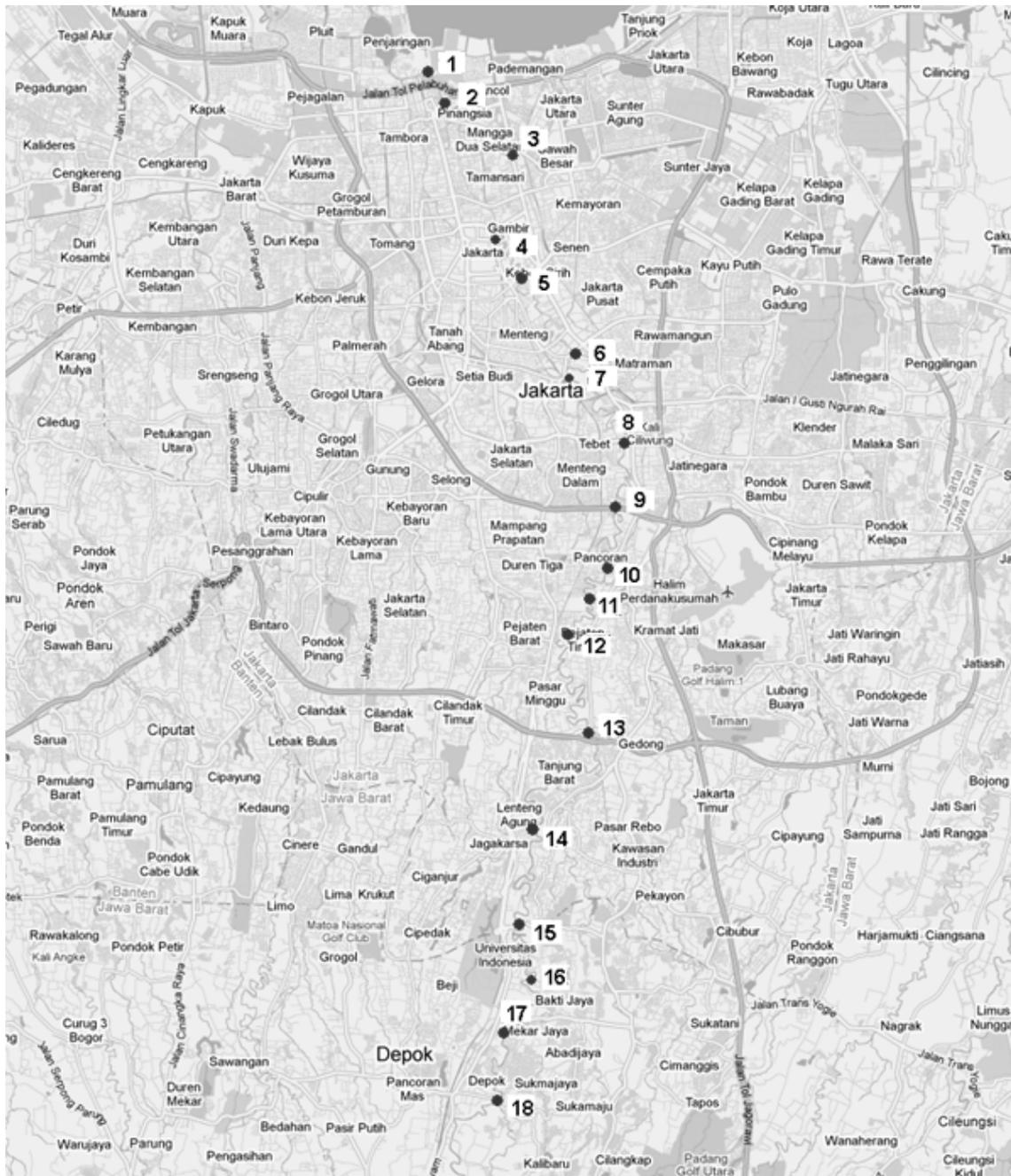


Fig. 6-5-1 Sampling locations at Ciliwung river watershed in Jakarta metropolitan area.

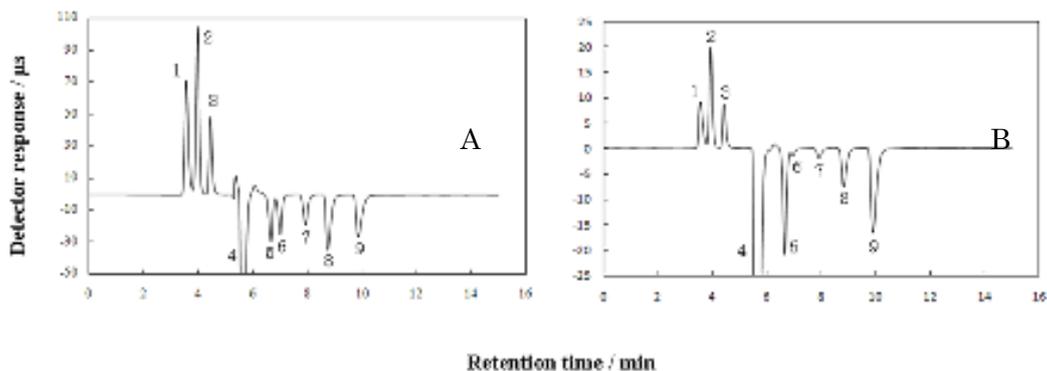


Fig. 6-5-2 Ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of common anions and cations commonly found in Ciliung river water obtained using advanced ion chromatography.

Chromatograms:

(A) common anions and cations (standard solution)

(B) Ciliung-river water at sampling point-7 (central Jakarta)

Conditions

Eluent: 5mM tartaric acid, 4mM 18-crown-6; Separation column: TSKgel Super IC-A/C with 0.1meq ml<sup>-1</sup> capacity (150×6.0 mm I.D.); Column temperature 40°C, Flow rate 1.0 ml/min; Injection volume: 30 μL; Peaks: 1 = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2 = Cl<sup>-</sup>, 3 = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4 = Eluent-dip, 5 = Na<sup>+</sup>, 6= NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 7 = K<sup>+</sup>, 8 = Mg<sup>2+</sup>, 9 = Ca<sup>2+</sup>

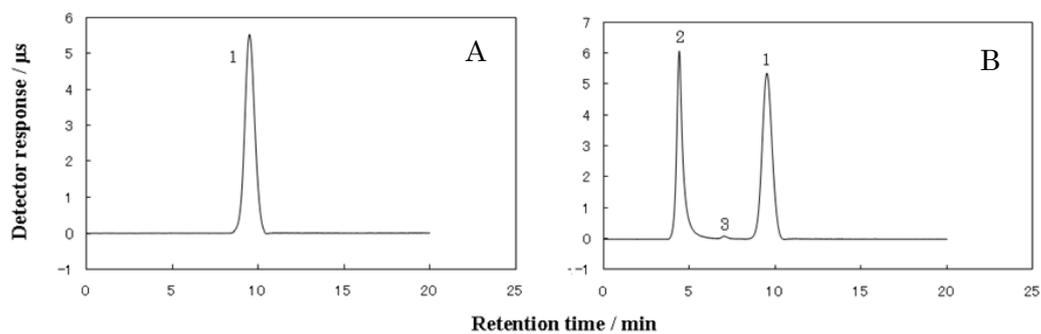


Fig. 6-5-3 Ion-exclusion chromatographic separation obtained using advanced ion chromatography with enhanced conductivity detection for alkalinity ( $\text{HCO}_3^-$ ) commonly found in various environmental waters.

Chromatograms:

(A)  $\text{HCO}_3^-$  (standard solution)

(B) Ciliung-river water at central Jakarta

Conditions

Eluent (deionized water); Separation column: TSKgel-Super-IC-A/C (6mm I.D.  $\times$  150 mm) and TSKgel OApak-P in the  $\text{K}^+$ -form; Column temperature: 40°C; Flow rate: 0.5 ml/min; Injection volume: 30  $\mu\text{L}$ ; Peaks: 1 =  $\text{HCO}_3^-$ , 2 = Strong acid anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NO}_3^-$ , 3 = Unknown

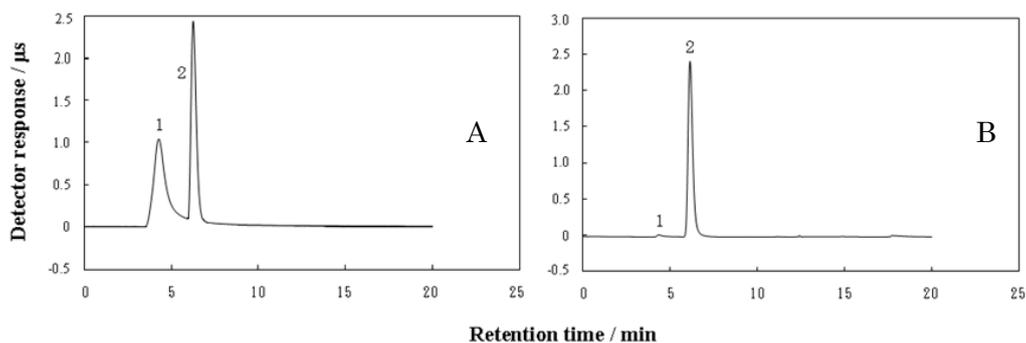


Fig. 6-5-4 Ion-exclusion chromatographic separation of nutrients (phosphate and silicate ions) commonly found in Ciliwung river water obtained using advanced ion chromatography.

Chromatograms:

(A) phosphate and silicate ions (standard solution)

(B) Ciliung-river water at central Jakarta

Conditions

Eluent: deionized water; Separation column: TSKgel Super IC-A/C (6mm I.D.  $\times$  150 mm); Column temperature 40°C; Flow rate of eluent delivering pump: 0.5 ml/min; Flow rate of reactant delivering pump: 0.2 mL/min; Flow rate of reducing agent delivering pump: 0.2 mL/min; Injection volume: 30  $\mu\text{L}$ ; Length of reaction coils: 6.0 m.

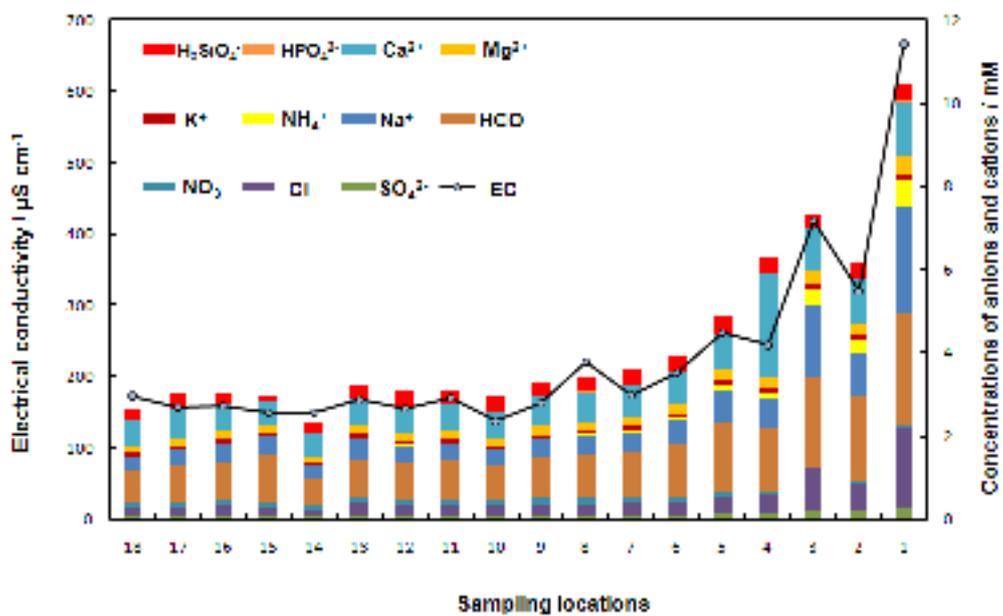


Fig. 6-5-5 Relationship among sampling locations and electrical conductivity, and anions and cations on water quality of Ciliwung-river watershed obtained using advanced ion chromatography.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-5-2, Fig. 6-5-3 and Fig. 6-5-4.

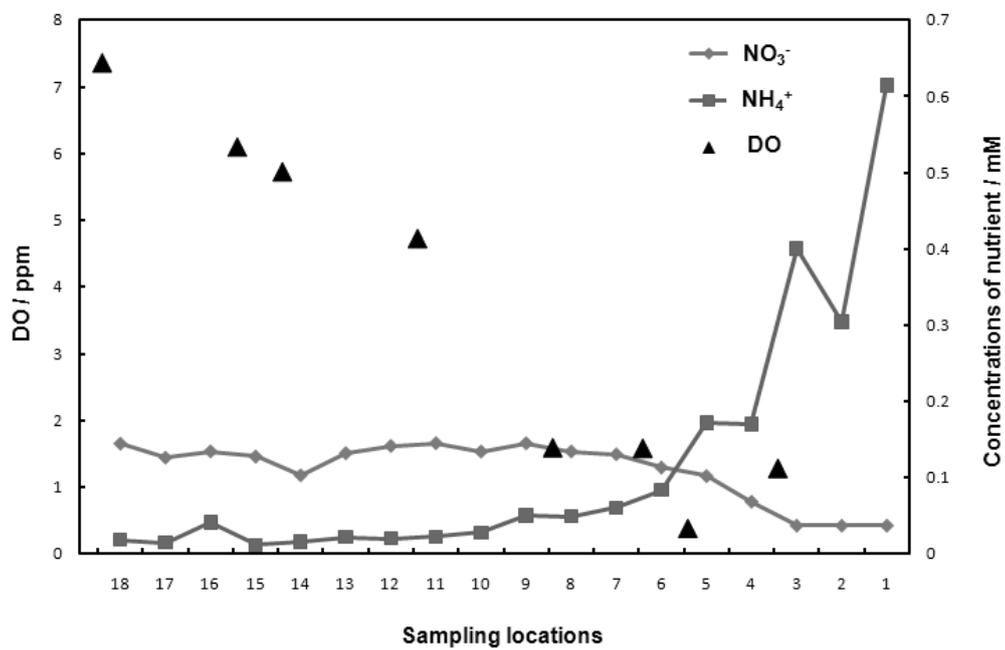


Fig. 6-5-6 Correrationship among DO and nutrients (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) at different sampling locations of Ciliwung river watershed obtained using advanced ion chromatography.

The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 6-5-2, Fig. 6-5-3 and Fig. 6-5-4.

## 第7章 総合考察

本研究では、環境管理能力の向上に資するために、環境水の水質モニタリングとその評価を可能にする先端的な IC の開発を行った。

具体的には、イオン交換体の有する様々な分離機能（イオン交換作用、イオン排除作用、イオン排除/陽イオン交換作用及び静電作用）を単独あるいは複合的に利用した①主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), ②主要陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), ③酸度 ( $\text{H}^+$ ), ④アルカリ度 ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), ⑤栄養塩（リン酸イオン, ケイ酸イオン, イオン性無機態窒素及び炭酸水素イオン）の分離計測のためのノンプレッシャー型の IC の開発を行った。

また、本研究の表題である「簡便な水質モニタリング法」とは、先進国だけでなく、社会基盤が未成熟な開発途上国においても適応可能な IC を用いる水質モニタリング法の確立であることから、先進国及び発展途上国における環境試料への適応及びその水質評価を行った。本研究で得られた成果は、利便性（様々なイオン種が同時分離計測可能）、操作性（煩雑な操作を必要としない水質モニタリング法）、汎用性（国内外における様々な環境試料の水質モニタリングに適応可能）等の観点からそれを満足するものである。

以上のことから、本研究の成果は、先進国だけでなく、発展途上国における様々な環境水の水質モニタリングや製造工程管理などに適応可能な極めて有意義な方法であったが、解決されていない問題点や検討項目も含まれている。

そこで、以下に各章における研究で開発された IC 法の特長、改善すべき点及び今後の展望について述べる。

第1章では、地球環境における「水循環」及び「物質循環」の重要性と近年、先進国及び発展途上国における都市部において顕在化している水環境問題に対して的確に対処し、水資源を適切に管理していくことが必須であり、そのための「水質モニタリング」の重要性について述べた。

また、水質モニタリングを行う上で、様々な環境水試料中に含まれるイオン種の高感度な同時分離計測を可能にするイオンクロマトグラフィー（Ion Chromatography: IC）は、人間活動に由来す生活・農業・工業排水などに含まれる様々なイオン成分によって引き起こされる水環境汚染の影響を評価する方法として非常に優れた化学計測法である。

そこで、IC の定義、位置付け、歴史、機器構成及びその特徴等について述べた。

第2章で述べた研究では、主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), 主要陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) のためのコハク酸、酒石酸及びクラウンエーテルの混合溶離液を用いる弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムによるイオン排除/陽イオン交換型 IC (IEC/CEC) が開発された。具体的には、溶離液に用いたコハク酸、酒石酸及びクラウンエーテルの最適濃度に関

して検討され、中小都市河川へ流入する下水処理場からの処理水及び河川水に適応された。

その結果、環境試料中に含まれる種々なイオン種の同時分離計測が可能であったことから、水質評価を可能にする有用な方法であることが明らかとなった。

しかしながら、第2章で述べた研究において検討された陰イオン及び陽イオンは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ であり、イオンバランス理論や富栄養化、酸性化などの観点から重要なリン酸イオン、ケイ酸イオン、亜硝酸イオン、炭酸水素イオン、水素イオン、重金属イオンなどの同時分離検出に関しては達成されていない。

現在は、種々な溶離液が検討され、溶離液にアスコルビン酸及びクラウンエーテルを、還元剤にモリブデン酸ナトリウムを用いることで、上述の陰イオン類及び陽イオン類に加え、リン酸イオン及びケイ酸イオンを検出可能な方法が開発されている。さらに水溶離液を用いるイオン排除分離による炭酸水素イオンの分離検出法、紫外吸光検出を用いる亜硝酸の特異的検出法、被色試薬を用いる重金属イオンの検出法などを用いたそれらの同時分離検出に関する検討が今後の課題である。

第3章で述べた研究では、酸度、アルカリ度の同時分離計測のための塩化リチウム及び硫酸の混合溶離液を用いるドデシル硫酸基を修飾したODS-シリカカラムによる導電率検出陽イオン交換型IC及び硫酸銅、硫酸及びクラウンエーテルの混合溶離液を用いるシリカカラムによる導電率検出陽イオン交換型ICが各々検討され、種々なpHを有する実際水試料に適応された。

その結果、種々なpHの実際環境水試料及びミネラル飲料水に適応され、本法と酸度の測定のための公定法であるpHガラス電極法を用いて得られた測定値の間には、良好な相関性が得られた。一方、本法とアルカリ度の測定のための公定法であるpH 4.8における滴定法を用いて得られた測定値の間には、良好な相関性が得られた。これらの結果から、本法は種々な実際水試料中の1価陽イオン及び酸度/アルカリ度の同時分離計測に適応可能であり、本法と公定法の測定値の間には良好な相関性が得られたことから、本法の環境適用における有用性が実証された。

しかしながら、本研究で用いた分離カラムは基材にシリカを用いているため、溶離液に水系のものを用いることにより、シリカが徐々に加水分解し、その分離性能が低下するため、長期の再現性が得られないことが知られている。現在、この問題を解決するため、シリカの加水分解を抑制する技術（エンドキャッピング技術）が向上しており、今後はそれらのカラムを用いた方法についても検討を予定している。

第4章で述べた研究では、イオン性栄養塩類（ $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、リン酸イオン及びケイ酸イオン）の逐次分離計測のための水溶離液を用いる3つの紫外・可視吸光検出イオン排除型ICが、カラム切り替えバルブによって接続されたICシステムに関して検討され

た。本ICを富栄養化が進行した中小都市河川の河川水及びそこに流入する下水処理施設からの処理排水に適用した結果、環境試料中に含まれる無機イオン性栄養塩類の分離計測が可能であり、富栄養化に関する評価を可能にするその有用な方法であることが明らかとなった。

しかしながら、本研究におけるリン酸及びケイ酸に関しては、特にリン酸の検出感度が低く、本研究においては、試料の大量注入法が検討されたが、モリブデン酸に変わる発色試薬（マラカイトグリーンなど）の探索が今後の検討課題である。

無機態窒素、特に亜硝酸イオンについては、イオン排除分離する際に、樹脂中の水素イオンによって亜硝酸イオンが硝酸イオンに酸化されるため、亜硝酸の測定に関して誤差が生じることがこれまでの研究において明らかとなっている。今後は、分離カラムの短縮もしくは、流速に関する検討等を通じて樹脂中の水素イオンと亜硝酸イオンの接触時間を短縮することによる測定誤差の低減について検討予定である。

アンモニウムイオンについては、検出されたピーク形状及び強塩基性の陽イオン類からの分離の観点から、イオン排除分離が不十分であり、今後は弱塩基性陰イオン交換カラムの交換容量の検討もしくは制御に関する検討が課題であり、その検出に関しても、高感度検出を達成するために、UV変換カラムもしくは導電率増大カラムの導入についての検討を予定している。

第5章で述べた研究では、溶離液に水を用いる先端的な主要陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) の分離計測のための両性化合物が物理修飾された ODS-シリカカラムを用いる導電率検出静電型イオンクロマトグラフィーとその感度増大法について検討された。

具体的には、Na 塩として分離された陰イオン類は、 $\text{H}^+$ 型に変換された強酸性の陽イオン交換樹脂分離カラムによって、他の陽イオン類に比べてイオン等量電気伝導度の高い  $\text{H}^+$ 型に変換され、導電率検出された。

その結果、各陰イオンは静電作用により分離され、その後、強酸のイオン対に変換された陰イオン類 ( $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) は、水中において完全解離しているため、それらの検出感度増大値の実測値（例: IC を用いて計測された HCl のピーク面積/ IC を用いて計測された NaCl のピーク面積）はイオン当量伝導度から算出されるそれらの理論値（例: HCl のモル当たりの電気伝導度/ NaCl のモル当たりの電気伝導度）と同じ感度の増大が得られ、3.1~3.7 倍程度検出感度が増大し、本法の有用性が明らかとなった。

しかしながら、弱酸の陰イオン類 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) はそれらの  $\text{pK}_{\text{a}1}$  の値に依存して、それらの検出感度増大値の実測値が理論値に対して低い値を示した。これは、有限濃度における解離度が1以下であることによるものである。したがって、これら弱酸の陰イオン類の検量線は高濃度領域において傾斜した。

以上の結果から、 $\text{H}^+$ 型の導電率増大カラムを用いた検出感度増大法は、強酸性の陰イオン

ン類の感度増大には有用であり、逆に弱酸性の陰イオン類の導電率検出に関しては塩型のイオン対（完全解離）が適正であると考えられた。

そこで、今後は、イオン当量電気伝導度の高い $K^+$ 型もしくは $OH^-$ 型の導電率増大カラムを用いた検出感度増大法についての検討が課題である。

分離の観点から、本研究においては、静電分離カラムとしてシリカ-ODSカラムにCHAPSを修飾したものを用いているため、第3章で述べた問題点と同様に、シリカが徐々に加水分解し、その分離性能が低下し、長期の再現性が得られないことが知られている。そこで、今後は、ポリマー系の樹脂に両性化合物を化学的に結合したカラムの検討、特に両性化合物の種類及び修飾量の検討が課題である。

また、本研究においては、陰イオン類はNa塩として分離されたが、分離パラメーターとしての、試料イオンの対イオン類に加え、疎水性吸着作用、イオン半径や価数の違いによる両性化合物への吸着の違いについても今後検討予定である。

第6章では第2章から第4章において開発された各IC法を種々な環境水の水質モニタリングに適用し、その評価を行った。

第6章の1で述べた研究では、一般的な中小都市河川における下水処理施設からの流入水による負荷を評価するため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型ICを適用した。

その結果、陰及び陽イオンの負荷量は、深夜の時間帯に下水処理場に流入たと推測される下水が最も高い値を示した。本ICは、深夜における人間活動を反映したものであることが示唆され、本ICは様々なイオン種を含む下水処理場からの処理水が流入している中小河川の水質評価に有用なことが分かった。特に活性汚泥処理工程における生物学的酸化を受けやすい $NH_4^+$ やその生成物である $NO_3^-$ の動態が明らかとなり、これが処理工程の最適化のための指針となり得ることが示唆され都市化と産業の活発化により水質汚濁が比較的進んでいる中小河川の水質評価に有用であった。

しかしながら、第6章の1で述べた研究では、イオンバランスの観点からも重要な $NH_4^+$ 及び $NO_3^-$ の中間生成物である $NO_2^-$ に加え、リン酸イオン、ケイ酸イオン及び炭酸水素イオンが検討されていないため、今後は、富栄養化の観点から下水処理施設の流入水による負荷を評価することが課題である。

また、第6章の1で述べた研究は、各イオン成分の濃度の時間帯における変動（24時間）及び日変動（1週間）のみの評価であったが、東広島地域における人口増加に伴った河川水の汚濁の進行を評価するため、今後は、年間を通しての季節、温度及び天候等の影響を考慮した長期的な評価が必要である。

第6章の2で述べた研究では、一般的な中小都市河川における富栄養化の状態を評価するため、第4章で述べた研究で開発されたイオン性栄養塩類の逐次文地定量のためのカラム切り替えバルブを用いるイオン排除型ICを適応した。

その結果、下水処理場の処理水の流入する地点において、 $\text{NH}_4^+$ の濃度の上昇及びそれが硝化されることによって生じる $\text{NO}_3^-$ の濃度の増大が見られ、一方、硝化によって消費される $\text{HCO}_3^-$ の濃度の減少が見られた。同様に、リン酸及びケイ酸イオンに関してもその濃度変動がモニタリング可能であったことから、本IECシステムの河川水中に含まれる富栄養化に係るイオン成分のモニタリングへの有用性が実証された。

しかしながら、無機態窒素、特に亜硝酸イオンについては、上述のようにイオン排除分離する際に、樹脂の水素イオンによって硝酸イオンに酸化されるため、本試料中に含まれる微量の亜硝酸の検出が困難であった。今後は、分離カラムの短縮もしくは、流速の最適化に関する検討等を通じて樹脂中の水素イオンと亜硝酸イオンの接触時間を短縮することによる測定誤差の低減についての検討及びその実際的な応用に関する検討が今後の課題である。

第6章の3で述べた研究では、中和処理施設の付設された酸性河川の中和状態を評価するため、第2章で述べた研究で開発された陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第3章で述べた研究で開発された酸度もしくはアルカリ度の分離定量の為に陽イオン交換型ICを適応した。

その結果、草津地区の酸性河川水の中和処理工程における陰イオン類、陽イオン類及び $\text{H}^+$ の動態がモニタリング可能であり、中和処理事業の適正化に資する有用な情報が得られたことから、本法の酸性河川水の中和処理工程管理における有用性が明らかとなった。今後は、本法の適応範囲の拡大、特に酸性雨のモニタリングへの適応などが今後の課題である。

第6章の4で述べた研究では、植物体葉表面上に沈着した各種イオン成分の同時分離計測のために、陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第3章で述べた研究で開発された酸度もしくはアルカリ度の分離計測のための陽イオン交換型ICを適応した。

その結果、本システムを用いて測定された各種の陰イオン、陽イオン及びアルカリ度から算出されたイオンバランスは、0.94~1.00であったことから、葉表面上のイオン性の沈着物質が適切に測定されていることが明らかとなった。

今後は、本法の適応範囲の拡大、特に酸性雨や酸性霧の植物に対する影響に関するモニタリングへの適応など、実際的な応用に関する検討が課題である。

第6章の5で述べた研究では、発展途上国であるインドネシアのジャカルタ都市部を流れるチリウン川の水質評価を行うため、陰及び陽イオンの分離計測のためのイオン排除/陽イオン交換型IC及び第4章で述べた研究で開発されたイオン性栄養塩類の逐次分離計測のためのカラム切り替えバルブを用いるイオン排除型ICを適応した。

その結果、主要陰イオン、陽イオン類、アルカリ度が各々分離計測され、チリウン川の水質がジャカルタ都市部において急激悪化することが明らかとなり、水環境問題の顕在化が著しいインドネシアの首都ジャカルタ中心部を流れるチリウン川の水質モニタリング及びその評価が可能であったことから、本ICの発展途上国の水質モニタリングにおける有用性が実証された。

しかしながら、測定されたイオン種から算出されたイオンバランスは1.0以下であり、本法では分離検出が達成されていないイオン種（鉄、マンガンなどの重金属イオン類）が含まれているものと推測された。そのため、分離に関する課題として、今後は、重金属イオンの分離計測に関する検討が必要である。

また、無機態窒素及びリン酸の動態の解明のために、BOD、COD、DO及びクロロフィルの関連性についても検討の必要である。

一方、発展途上国の現地適応における課題としては、分析機器類の維持管理体系の充実、環境モニタリングに対する意識向上のための教育研修及び技術指導等、環境管理能力の向上を目指した種々な取り組みが必要である。

以上の各章における総合考察から、本研究で開発された種々な IC は、様々な実際試料への適用を通して、富栄養化や酸性化などに関わる水質評価を可能にする非常に有用な方法であることが明らかになった。

今後は、本法の簡便、迅速、同時分析といった利点を生かし、国内外、特に急速な経済発展とそれに伴う人間活動の活発化から、環境問題、特に水環境問題の顕在化が著しい発展途上国における水質評価などへ繋げたいと考えている。

また、本研究で検討した水溶離液を用いるイオン排除型 IC や静電型 IC については、日本学術振興会における特別研究員 DC2 によるサポート及び本研究分野における有力企業との共同研究を通して、今後さらに基礎と応用（分離科学）の観点から様々な検討を予定しており、今後の IC 分野の発展に寄与していきたいと考えている。

## 謝辞

2007年に広島大学大学院国際協力研究科へ入学して以降、博士前期課程及び後期課程の5年間、直接ご指導下さった主指導教官の田中一彦教授には、研究を通して多くのことを経験させていただきだけでなく、人生観や将来の方向性等に関しても親身になって御助言を下さいましたことに大変感謝しております。また、研究の進まぬ私に、お忙しい中、日々、時間を割いて叱咤激励して頂きましたこと重ねての御礼申し上げます。

奥様におかれましても学会、研究室における親睦会等、様々な面でお世話になり、親身に接して下さいましたこと大変感謝しております。

副指導教官として、博士前期課程より5年間、ご指導下さった中越信和教授には、論文執筆や学位論文作成、研究に関しての様々な面で非常に多くの御助言を頂き、特に、論文執筆に関しては、多大なる御助力を頂きましたこと深く感謝しております。

副指導教官としてご指導下さった川村健介准教授には、論文執筆や学位論文作成に関して多大なる御助力を賜りましたこと深く感謝しております。

副指導教官としてご指導下さった池田秀雄教授には、学位論文作成に関してだけでなく、本学位論文で述べた研究において開発されたIC法の実際的な環境試料への適応の観点から、多大なる御助言を頂きましたことに対して深く感謝しております。

副指導教官としてご指導下さった近畿大学・工学部・伊藤一明教授には、学位論文作成における多大なる御助言を頂いただけでなく、分析化学会及びイオンクロマトグラフィー研究懇談会における国内外の学会活動において、多くの御指導、御鞭撻を賜りましたこと深く感謝しております。

中部大学・食品衛生科学科の山本敦教授には、不勉強のため、進路に混迷していた私に、広島大学大学院・国際協力研究科の受験を推薦して下さい、田中一彦教授を御紹介頂き、その後の人生に関わる多大な御助力を賜りましたこと深く感謝しております。

酪農学園大学・生命環境学科の中谷暢丈准教授には、同研究室のリーダーとして、御指導頂いただけでなく、分析分野の最も身近な大先輩として実験・学会発表・論文執筆等様々な面で多大なるご協力をいただきましたこと深く感謝しております。

群馬大学・工学部の森勝伸准教授には、学会発表・論文執筆等様々な面で多大なるご協力をいただきましたこと深く感謝しております。

東亜 DKK 株式会社の後藤良三様には、田中研究室の先輩として研究発表会などにて本研究に関する多くの御助言、御指導等を賜りましたこと深く感謝しております。

東ソー株式会社の佐藤真治様、多田芳光様には、研究発表会などにて本研究に関する多くの御助言、御指導等を賜りましたこと深く感謝しております。

横浜国立大学・教育人間科学部の中村栄子教授には、研究に関する様々な面で多大なるご協力をいただきましたこと深く感謝しております。

また、増田和香子様、齋藤大輔様をはじめとした多くの諸先輩方や、尾崎崇様、施朝鴻

様, 高田モモ様, 亀岡大信様をはじめとした多くの後輩の方々には, 研究の面だけでなく, 大学院生活の多くの面で, 様々な御助言や御力添えをしていただき, 有意義な時間を過ごすことができましたこと本当に感謝しております.

最後になりましたが, 両親には, 大学院での研究・生活を含めたこれまでの人生の全ての面で最大限のサポートをして頂きましたこと深く感謝しております.

多くの方々のご理解・ご協力の下に, 本研究論文を作成することができましたこと心から感謝の意を表し, 深くお礼申し上げます. ありがとうございます.

2012年3月 小崎 大輔

## 引用文献

- 1) 市川新 (編集): “水汚染の機構と解析-環境科学特論-”, (1978) (産業図書, 東京).
- 2) United States Environmental Protection Agency website:  
<http://www.epa.gov/waterscience/ftp/basins/training/tutorial/hcyclepx.htm>
- 3) 吉村忠与志, 吉村嘉永, 本間善夫, 村林眞行(編集): “物質循環の化学-地球的視点からの化学をめざして”, (2010) (三共出版, 東京).
- 4) 宗宮功, 津野洋(編集): “水環境基礎科学”, (1997) (コロナ社, 東京).
- 5) 武田育郎(編集): “よくわかる水環境と水質”, (2010) (オーム社, 東京).
- 6) 茅陽一(編集): “環境年表 2004/2005”, (2003) (コロナ社, 東京).
- 7) 日本規格協会: “JIS ハンドブック 1997 環境測定”, (1997) (日本規格協会, 東京).
- 8) 和田英太郎, 安成哲三(編集): “岩波講座-地球環境学-4. 水・物質循環系の変化”, (1999) (岩波書店, 東京).
- 9) 気象庁: “IPCC第4次評価報告書”, (2007).
- 10) 気象庁: “気候変動2007: 統合報告書”, (2007).
- 11) U.Siegenthaler and J. L. Sarmiento: *Nature*, **365**, 119 (1993).
- 12) 永尾一平: “西部北太平洋域の大気硫黄循環に関わる輸送と光化学変化の特性”.
- 13) 谷川東子, 高橋正通, 今矢明宏: *地球環境*, **9**, 19 (2004).
- 14) 酒井馨, 坂田衛, 高田芳矩(編集): “環境分析のための機器分析”, (1995) (日本環境測定分析協会, 東京).
- 15) 原口紘丞(編集): “クリスチャン分析化学 I・基礎編”, (2005) (丸善, 東京).
- 16) 橋本健治(編集): “クロマトグラフィー分離工学-回分から疑似移動相操作へ”, (2005) (培風館, 東京).
- 17) 中村洋(編集): “廣川・化学と生物 実験ライン46. クロマトグラフィー分離法”, (2001) (廣川書店, 東京).
- 18) 武藤義一, 及川紀久雄 (編集): “イオンクロマトグラフィー”, (1983) (講談社サイエンティフィック, 東京).
- 19) 及川紀久雄, 鈴木義仁, 砂原広志, 田中一彦, 二木安之, 本間春雄, 松下駿, 武藤儀一, 村野健太郎(編著): “機器分析実技シリーズ-イオンクロマトグラフィー”, (1988) (日本分析化学会, 東京).
- 20) 日本分析化学会-イオンクロマトグラフィー研究懇談会編: “イオンクロマトグラフィーデータブック”, (1991) (科学新聞社, 東京).
- 21) 田中一彦(編著): “役に立つイオンクロマト分析”, (2009) (みみずく舎, 東京).
- 22) H.Small: “Ion Chromatography” (1989) (Plenum, New York).

- 23) J.S.Fritz, D.T.Gjerde: "Ion Chromatography, 3<sup>rd</sup> edition" (2000) (Wiley-VCH, Weinheim).
- 24) 田中一彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 275 (2006).
- 25) M.Mori, K.Tanaka, T.Satori, M.Ikeda, W.Hu, H.Itabashi: *J.Chromatogr.A*, **1118**, 51 (2006).
- 26) M.Mori, K.Tanaka, M.I.H.Helaleh, Q.Xu, M.Ikeda, Y.Ogura, S.Sato, W.Hu, K.Hasebe, P.R.Haddad: *J.Chromatogr. A*, **997**, 219 (2003).
- 27) S-M.Kwon, K-P.Lee, K.Tanaka, K.Ohta: *J.Chromatogr.A*, **850**, 79 (1999).
- 28) 28) 増田和香子, 田中一彦, 後藤良三, 長谷部 清, 菊池亜希良, 中越信和: 工業用水, **585**, 80 (2007).
- 29) JIS K 0102, 工業排水試験法 (2008).
- 30) L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, R. R. Trussell: "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 17<sup>th</sup> edition", (1989), (American Public Health Association, Washington, DC ).
- 31) Q. Xu, M. Mori, K. Tanaka, M. Ikeda, W. Hu: *J. Chromatogr. A*, **1026** 191 (2004).
- 32) Q. Xu, M. Mori, K. Tanaka, W. Hu, P. R. Haddad: *J. Chromatogr. A*, **1023** 239 (2004).
- 33) W. Hu, K. Hasebe, K.Tanaka: *Anal. Sci*, **18** 1383 (2002).
- 34) Q. Xu, K. Tanaka, M. Mori, M. I. H. Helaleh, H. Toada, W. Hu, K. Hasebe: *chromatographia*, **57** 19 (2003).
- 35) W. Hu, P. R. Haddad, K. Hasebe, K. Tanaka: *Analyst*, **126** 555 (2001).
- 36) J. Nawrocki: *J. Chromatogr. A*, **779** 29 (1997).
- 37) K. Ohta, M. Sando, K. Tanaka, P. R. Haddad: *J. Chromatogr. A*, **752**, 167 (1996).
- 38) K. Ohta, K. Tanaka, B. Paull, P. R. Haddad: *J. Chromatogr. A*, **770**, 219 (1997).
- 39) K. Ohta, H. Morikawa, K. Tanaka, Y. Uryu, B. Paull, P. R. Haddad: *Anal. Chim. Acta.* , **359**, 255 (1998).
- 40) M. L.Miller, R. W. Linton, G. E. Maciel, B. L. Hawkins: *J. Chromatogr.*, **319**, 9 (1985).
- 41) J. Nawrocki: *J. Chromatogr.*, **407**, 171 (1987).
- 42) S. Kaneko, T. Mitsuzawa, S. Ohmori, M. Nakamura, K. Nobuhara, M. Masatani: *Chem. Lett.*, **22**, 1275 (1993).
- 43) H. Small, T. E. Miller, Jr.: *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).
- 44) 早川和一, 山本敦: 分析化学, **44**, 417 (1995).
- 45) JIS K0400-51-10, 水質 - カルシウム及びマグネシウムの合計量の定量 - EDTA測定法, (1998).
- 46) JIS K0127 イオンクロマトグラフィー分析通則, (2001).
- 47) M. Mori, H. Itabasi, M. Ikeda, K.Tanaka: *Talanta*, **70** , 174 (2006).
- 48) K. Tanaka, T. Ishizuka: *J. Chromatogr*, **177**, 21 (1979).
- 49) 田中一彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, T106 (1982).

- 50) M. Mori, K. Tanaka, M. I. H. Helaleh, Q. Xu, M. Ikedo, Y. Ogura, S. Sato, W. Hu, K. Hasebe: *J. Chromatogr. A*, **997**, 191 (2003).
- 51) 田中一彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 661 (1981).
- 52) M. Ikedo, M. Mori, K. Kazumasa, W. Hu, K. Tanaka: *Anal. Sci.*, **22**, 117 (2006).
- 53) N. Nakatani, W. Masuda, D. Kozaki, R. Goto, N. Nakagoshi, M. Mori, K. Hasebe, K. Tanaka: *Anal. Sci.*, **25**, 379 (2009).
- 54) N. Nakatani, W. Masuda, D. Kozaki, M. Mori, K. Hasebe, N. Nakagoshi, K. Tanaka: *Bunseki Kagaku*, **58**, 305 (2009).
- 55) N. Nakatani, D. Kozaki, M. Mori, K. Hasebe, N. Nakagoshi, K. Tanaka: *Anal. Sci.*, **27**, 499 (2011).
- 56) W. Hu, T. Takeuchi, H. Haraguchi: *Anal. Chem.*, **65**, 2204 (1993).
- 57) W. Hu, H. Tao, H. Haraguchi: *Anal. Chem.*, **66**, 2514 (1994).
- 58) W. Hu, P. R. Haddad, K. Hasebe, K. Tanaka: *Anal. Commun.*, **36**, 309 (1999).
- 59) W. Hu, K. Hasebe, K. Tanaka, J. S. Fritz: *J. Chromatogr. A*, **956**, 139 (2002).
- 60) Masuda, W.; Kozaki, D.; Nakatani, N.; Goto, R.; Mori, M.; Hu, W.; Tanaka, K., *Bunseki Kagaku*, **58**, 311 (2009).
- 61) 木川田喜一, 井上敦子, 小坂知子, 大井隆夫, 小坂丈予: 温泉科学, **49**, 186 (2000).
- 62) 後藤達夫: 温泉科学, **32**, 105 (1982).
- 63) 品木ダム定期報告書 (2007) (建設省品木ダム水質管理所).
- 64) 植政一 (編集): “公害防止の技術と法規” (1995) (社団法人 産業環境管理協会, 東京).
- 65) “身近な地球環境問題 - 酸性雨を考える - 酸性雨問題研究会編” (1997) (社団法人 日本化学会, 東京).
- 66) 尾保手朋子: 地球環境, **9**, 113 (2004).
- 67) 井川学, 大河内博: エアロゾル研究, **24**, 97 (2009).
- 68) 井川学, 松本潔, 大河内博: 神奈川大学工学研究所所報, **31**, 58 (2008).
- 69) 本田拓, 大河内博, 稲津晃司, 井川学: 分析化学, **56**, 791 (2007).
- 70) 苗村晶彦, 智和正明, 竹田一彦, 中根周歩, 佐久川弘: 日生氣誌, **37**, 15 (2000).
- 71) 苗村晶彦, 吉川哲生, 佐藤敬一, 土器屋由紀子: 日生氣誌, **39**, 121 (2003).
- 72) K. Tanaka, J. S. Fritz: *Anal. Chem.*, **59**, 708 (1987).
- 73) K. Tanaka, K. Ohta, J. S. Fritz, S. Matsushita, A. Miyanaga: *J. Chromatogr. A*, **671**, 239 (1994).
- 74) K. Tanaka, P. R. Haddad: *Trends in Anal. Chem.*, **15**, No. 7, 266 (1996).
- 75) 田中一彦, 太田一徳, 古川正道, 酒井忠雄, J. S. Fritz, P. R. Haddad: 工業用水, **457**, 12 (1996).
- 76) 田中一彦, 古川正道, 太田一徳, 清水泰, J. S. Fritz, P. R. Haddad: 工業用水, **469**, 37 (1997).

- 77) 田中一彦, 太田一徳, 森川久, 古川正道, 長谷部清, 古月文志, P. R. Haddad: 工業用水, **481**, 1 (1998).
- 78) K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, K. P. Lee, K. Hasebe, A. Ieji, A. Miyanaga: *J. Chromatogr. A*, **850**, 311 (1999).
- 79) K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe: *J. Chromatogr. A*, **884**, 167 (2000).
- 80) 田中一彦, 太田一徳, 古月文志, 長谷部清, 宮永明義, 服部隆康, K. P. Lee, P. K. Dasgupta, P. R. Haddad, J. S. Fritz: 工業用水, **505**, 1 (2000).
- 81) K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe, K. P. Lee, C. Sarzanini: *J. Chromatogr. A*, **920**, 239 (2001).
- 82) J. S. Fritz, D. T. Gjerde: "Ion Chromatography Fourth, Completely Revised and Enlarged Edition" (2009) (WILEY-VCH Weinheim).
- 83) M. Mori, M. Ikedo, W. Hu, M. I. H. Helaleh, Q. Xu, H. Itabashi, K. Tanaka: *J. Chromatogr. A*, **1092**, 250 (2005).
- 84) 石村貞夫: "すぐわかる統計解析" (1993) (東京図書株式会社 東京).
- 85) 海洋観測指針(気象庁編) p.146 (1990) (財団法人日本気象協会).