

# イオンクロマトグラフィー

## —吸光度検出法の活用—

### その2 温泉水中の $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{F}^-$ の分析

中央温泉研究所

甘露寺 泰 雄

#### Part 2

## Determination of $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , and $\text{F}^-$ in Hot Spring Waters by Photometric Ion Chromatography

Yasuo KANROJI

Hot Spring Research Center's Institute

#### 1. まえがき

ここで紹介する例は、中央温泉研究所が環境庁の委託を受けて実施した鉱泉分析法の改定に関する研究—イオン交換クロマトグラフによるハロゲン及び硫酸イオンの分析法—(1987年2月)の内容の概要である。

用いた機種は、東亜電波工業(株)製イオンクロマトグラフシステム(UV検出器ICA-3010, ダブルプランジャーポンプICA-3020, クロマトコープー11)と陰イオン交換カラムPCI-201である。

対象検体は、 $\text{Cl}^-$  および $\text{SO}_4^{2-}$  の場合は疑似鉱泉水、天然温泉水、海水、 $\text{F}^-$  の場合は天然温泉水である。

溶離液は1 mMフタル酸水素カリウム(使用に際しては減圧して充分脱気したもの)、流出速度は1 ml/min, 検出波長は265nm, 注入量は20 $\mu$ l である。

定量法は、絶対検量線法及び $\text{SO}_4^{2-}$  の定量に際しては内部標準法( $\text{Cl}^-$  を硝酸銀滴定で定量し、これを内部標準とした)を用いた。

この研究は、実施期間が限られていたこと、カラムの状態が必ずしも良好でなく短時間に劣化してしまうため、逆向きにして使用するなど、予想外の事態が起こったため、充分満足のゆく結果ではなかったが、吸光度検出イオンクロマト法は、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  の定量には使用出来るという結論を得たので、ここに紹介する次第である。

2. 疑似鉱泉についてCl<sup>-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量結果

疑似鉱泉はTable 1に示した化学組成で、10種類の泉質となる。実際の分析に当っては、これを1/1.25~1/100に希釈し(精製水、イオンクロマト用を使用)、これに20mMフタル酸水素カリウム溶液を加え、その濃度が1mMになるように調製した試料の20 $\mu$ lをマイクロシリンジによりインジェクターに注入する。

絶対検量線法及び内部標準法によって定量した結果をTable 2に示した。

その結果、絶対検量線法では、Cl<sup>-</sup>の場合、添加量に対し-8.9~+5.8%の誤差範囲、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では-7.4~+7.1%の誤差範囲で定量ができた。また内部標準法によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量では、添加量に対し、-26~+8.4%の誤差範囲であった。

Table 1 疑似鉱泉水化学組成 (mg/l)

試料No.	疑似鉱泉種別	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cl	Br	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
1	単純温泉	207	17.6	2.7	8.0	—	31.91	—	21.61	532.1	—	—
2	(1) Na-Cl 泉	1840	391	47.9	199	—	3368	—	240.2	244	—	—
3	塩化物泉 (2) 強Na-Cl 泉	8969	391	490	400	—	14180	50	2402	610	—	—
4	(3) Ca-Cl 泉	368	39.1	49.5	199	—	3191	—	480.3	61	—	—
5	硫酸塩泉 Na-SO <sub>4</sub> 泉	598	39.1	24.2	104	—	177.3	—	1201	61	—	—
6	炭酸水素塩泉 Na-HCO <sub>3</sub> 泉	2300	195	24.2	100	—	354.6	—	145	6102	—	—
7	酸性泉	460	39	48.2	196	11	540	—	964.5	—	—	—
8	硫黄泉(含H <sub>2</sub> S) Ca-SO <sub>4</sub> 泉	110.4	39	24.1	304.2	—	65.4	—	960.7	61	10	—
9	鉄泉 酸性鉄泉	460	39	48.2	204.4	110	709.1	—	1959	—	—	—
10	炭酸泉(含CO <sub>2</sub> ) Ca-HCO <sub>3</sub> 泉	230	39	96.9	402	—	84	—	960.7	1562	—	約1000

Table 2 疑似鉱泉水についての定量実験成績

試料No.	疑似鉱泉種別	絶対検量線法						内部標準法	
		Cl <sup>-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
		添加量 (mg/l)	測定値 (mg/l)	誤差 (%)	添加量 (mg/l)	測定値 (mg/l)	誤差 (%)	測定値 (mg/l)	誤差 (%)
1	単純温泉	31.91	29.75	-6.8	21.62	22.40	+3.6	21.48	-0.65
2	Na-Cl 泉 1	3368	3564	+5.8	240.2	222.4	-7.4	176.6	-26.5
3	Na-Cl 泉 2	14180	13230	-6.7	2402	2438	+1.5	2413	+0.45
4	Ca-Cl 泉	3191	3159	-1	480.3	514.5	+7.1	473.9	-1.3
5	Na-SO <sub>4</sub> 泉	177.3	185.0	+4.3	1201	1239	+3.2	1142	-4.9
6	Na-HCO <sub>3</sub> 泉	354.6	323.1	-8.9	145.0	146	+0.69	148.8	+2.6
7	酸性泉	540	552.8	+2.4	964.5	1012	+4.9	918.8	-4.7
8	Ca-SO <sub>4</sub> 泉(含H <sub>2</sub> S)	65.4	59.81	-8.5	960.7	1014	+5.5	1041	+8.4
9	酸性鉄泉	709.1	665.1	-6.2	1959	1892	-3.4	1922	-1.9
10	Ca-HCO <sub>3</sub> 泉(含CO <sub>2</sub> )	84.0	79.16	-5.8	960.7	993.3	+3.4	1011	-5.2

[イオンクロマにかける際の試料の希釈度]

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
希釈度	1/1.25	1/1.25	1/100	1/25	1/5	1/5	1/25	1/5	1/20	1/5

3. 天然温泉についてCl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量結果

天然の温泉14泉質及び海水についてCl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を定量した結果をTable 3に示した。

定量値の計算は人工鉱泉と同様に、絶対検量線法と内部標準法(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のみ)について行い、定量誤差は、Cl<sup>-</sup>はAgNO<sub>3</sub>による滴定法、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はBaSO<sub>4</sub>による重量法による定量値と比較した。

その結果、絶対検量線法ではCl<sup>-</sup>については-22~+6.8%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>については-3.1~+10.7%程度の誤差範囲で定量が可能であった。内部標準法によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量誤差は-14.7~+9.3%であった。

Table 3 天然温泉についての定量実験成績

試料No.	温泉水泉質別	絶対検量線法						内部標準法	
		Cl <sup>-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
		従来法による測定値	測定値(mg/l)	差(%)	従来法による測定値	測定値(mg/l)	差(%)	測定値(mg/l)	差(%)
11	Na-HCO <sub>3</sub> 泉(綱島)	584.9	600.4	+ 2.7	50.5	53.97	+ 6.9	45.0	-11
12	単純温泉(湯本)	134.4	130.5	- 2.9	45.3	50.16	+10.7	46.91	+ 3.6
13	Ca-SO <sub>4</sub> 泉(含H <sub>2</sub> S) (芦の湯)	3.0	2.43	-19	435.5	439.4	+ 0.9	371.1	-14.8
14	Ca-HCO <sub>3</sub> 泉(湖尻)	13.5	10.57	-22	395.1	401.4	+ 1.6	416	+ 5.3
15	Na-Cl泉(伊東)	12883	13482	+ 4.6	1782	1820	+ 2.1	1574	-11.7
16	Na-Cl泉(片瀬)	1027	970.4	- 5.5	701	679.4	- 3.1	686.3	- 2.1
17	Na-SO <sub>4</sub> 泉(白田)	220.3	213.3	- 3.2	506.3	539	+ 6.5	531.2	+ 4.9
18	Na・Ca-Cl泉(稲取)	3950	4021	+ 1.8	380	393.8	+ 3.6	364.6	- 4.1
19	CaSO <sub>4</sub> 泉(含H <sub>2</sub> S) (高雄)	57.9	53	- 8.5	541.7	580	+ 7.1	592.3	+ 9.3
20	酸性泉(含H <sub>2</sub> S)(元湯)	98.0	84.72	-14	666	674.8	+ 1.3	715.6	+ 7.4
21	単純温泉(大丸)	16.5	17.0	+ 3	375	372.8	- 0.59	345.6	- 7.8
22	酸性鉄泉(草津)	298.7	282.5	- 5.4	950.8	994	+ 4.5	964.9	+ 1.5
23	Na-Cl泉(四万)	748	730.4	- 2.4	410	414.9	+ 1.2	400.1	- 2.4
24	含CO <sub>2</sub> -Fe-Na-HCO <sub>3</sub> 泉 (飯綱)	3062	3077	+ 0.49	—	—	—	—	—
25	海水(伊東)	18000	17947	- 0.29	2490	2441	- 2.0	2262	- 9.2

イオンクロマトにかける際の試料の希釈度

試料No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
希 釈 度	1/5	1/2.5	1/2	1/5	1/100	1/10	1/5	1/10	1/5	1/10	9/10	1/25	1/10	1/25	1/100

従来法はCl<sup>-</sup>はAgNO<sub>3</sub>による滴定法、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はBaSO<sub>4</sub>による重量法

4. 天然温泉水中のF<sup>-</sup>の定量法

Fig. 1に示したように、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>の5種類の成分を含む溶液のイオンクロマトグラムでは、まずF<sup>-</sup>のピークが現われ、これに続いてCl<sup>-</sup>が現われる。またPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>のピークもF<sup>-</sup>に重なるといわれている。したがって、Cl<sup>-</sup>が過剰にあるときや、リン酸が含まれるときはF<sup>-</sup>の分析は困難となる。温泉法では、F<sup>-</sup>の限界値は2 mg/lであり、一方F<sup>-</sup>の最高値は20~30mg/l程度とみればよい。つまり、2 mg/l前後が定量できればよいわけである。F<sup>-</sup> 5 mg/lに対してCl<sup>-</sup> 100mg/l程度共存している場合(20倍)はFig. 2に示すように、FとClの両ピークがみられるが、

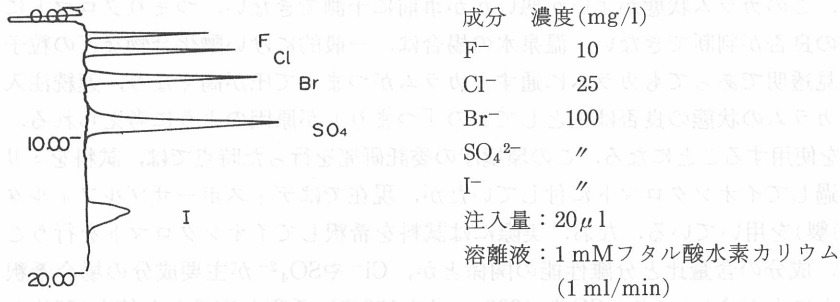


Fig. 1

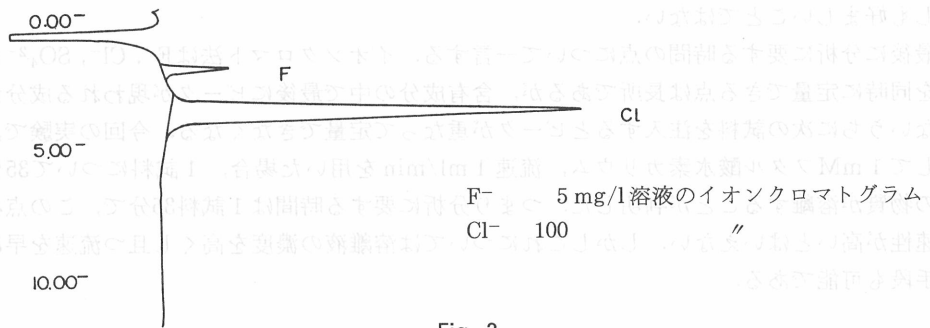


Fig. 2

100倍程度では重なってしまう。つまりF<sup>-</sup>の分析には、共存するCl<sup>-</sup>の濃度が大変問題となる。一方リン酸は一般的には中性～弱アルカリ性の温泉では1 mg/l以下が多いが、含まれればF<sup>-</sup>と重なるので誤差となる(この場合には溶離液を変えて行う方法が提案されている)。

今回定量実験を行った6例では、Fをアリザリコンプレクソン比色法による定量値と比較した(Table 4)。この結果は、Clが過剰に含まれていない検体ではF<sup>-</sup>の定量が可能であり、特にリン酸が含まれない検体については望ましい方法であろう。

Table 4 温泉水中のF<sup>-</sup>の定量成績

温泉名		岩<b-1	岩<b-2	草津	白浜	小鹿野	奈女沢
F <sup>-</sup> 定量値 (mg/l)	イオンクロマト法	9.83	6.21	7.20	7.15	0.54	0.28
	ランタン・アリザリコンプレクソン法	8.5	6.5	10	6.7	0.6	0.3

### 5. 考 察

ここでは分析を実施する場合の注意事項を中心に述べてみる。

イオンクロマト法による検出及び定量の感度や精度はカラムの状態によって著しく左右される。F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では一般的に波形が鋭い槍状となり、夫々ピーク間のバックグラウンドの線が平ならば、ピークの高さや面積にばらつきがなくなる。つまり同一試料を何回クロマトにかけても同じ定量値となる。しかし、カラムの状態が不良になるとピークの高さや面積が変わり、且つ波

形がなだらかな山形となり、更に劣化するとピークが割れてくる。この状態では定量には使えない。そして、このカラム状態がよいか悪いか事前に予測できない。つまりクロマトにかけないとその状態の良否が判断できない。温泉水の場合は、一般的にけい酸化合物などの粒子が浮遊していて、一見透明であってもカラムに通すとカラムがづまって圧が高くなり、連続注入がむずかしくなる。カラムの状態の良否は主としてこの「つまり」が原因のように考えられる。そこで、フィルターを使用することになる。この環境庁の委託研究を行った時点では、試料をミリポアフィルターで濾過してイオンクロマトに付していたが、現在ではディスポーザブルフィルターユニット(GSJ(株)製)を用いている。なお、実際には試料を希釈してイオンクロマトを行うことが通常行われるが、成分の含量比と分離性能の関係とか、 $\text{Cl}^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ が主要成分の場合希釈して定量した値をもとにもどす(つまり、 $\text{SO}_4^{2-}$  1000mg/lを100倍に希釈し定量した値を100倍してもどす場合の精度の問題)ことの適・不適等が関係して、温泉分析の場合は主要成分については希釈必ずしも好ましいことではない。

最後に分析に要する時間の点について一言する。イオンクロマト法は $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ など多成分を同時に定量できる点は長所であるが、含有成分の中で最後にピークが現われる成分が溶離されないうちに次の試料を注入するとピークが重なって定量できなくなる。今回の実験で、溶離液として1 mMフタル酸水素カリウム、流速 1 ml/minを用いた場合、1試料について35分ですべての物質が溶離することが判明した。つまり分析に要する時間は1試料35分で、この点必ずしも迅速性が高いとはいえない。しかしこれについては溶離液の濃度を高くし且つ流速を早めるような手段も可能である。

## 6. ま と め

吸光度検出イオンクロマトグラフィーを用いて温泉水の $\text{Cl}$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{F}$ などの定量法の検討を試み、絶対検量線法及び $\text{SO}_4^{2-}$ について内部標準法( $\text{Cl}$ を内標物質とし $\text{AgNO}_3$ による滴定法で定量した値を用いる)を用いて、疑似鉱泉、天然温泉、海水などについて測定値と比較した。その結果、

Table 5 イオンクロマトによる定量

試 薬：
①1.5m.mol フタル酸水素カリウム溶液：特級フタル酸水素カリウム「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOH})$ 」306.3mgを蒸留水1000mlに溶解する。使用時に $0.45\mu\text{m}$ ミリポアフィルターで濾過する。
②標準溶液：フッ素イオン、塩素イオン、硫酸イオンがそれぞれ1.0m.mol/l溶液。
器具及び装置：
①イオンクロマト装置一式：LC PUMP model ICA-30108東亜電波(株)製 PHOTOMETRIC DETECTOR model ICA-3020 東亜電波(株)製 Chromatocorder 東亜電波(株)製
②ディスポーザブルフィルターユニット GSJ(株)製
③ $20\mu\text{l}$ マイクロシリンジ ハミルトン製
試験操作：
①試料を塩素濃度が約500mg/l以下になるように1.5m.mol/lフタル酸水素カリウム溶液で希釈する。その中から1 mlをミリポアフィルターで濾過し、試験試料とする。
②イオンクロマト装置をセットしておく。
③試料の塩素濃度が100mg/l以下になるように希釈し、マイクロシリンジで適量採取し、イオンクロマト装置にかける。

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ についてはほぼ満足すべき結果を得たが,  $\text{F}^-$ については,  $\text{Cl}^-$ が過剰(絶対量で30~50倍以上)に含まれる場合は分離が不完全になること, リン酸とはピークが重なることなど, 分析に適していない例があることがわかった. その他 $\text{Br}^-$ は $\text{Cl}^-$ とピークが重なって使用できないことも判明した.

イオンクロマト法による検出及び定量の感度や精度はカラムの状態によって著しく左右される. カラムを最良の状態に保持しておくためには, 試料の性質に応じた前処理が必要であり, これについては尚検討を要する問題である.

なお, 現在当研究所で行っているイオンクロマトグラフ法の要点をTable 5に一括しておく.

### 参考文献

- 1) 環境庁委託業務報告書, 鉱泉分析法の改定に関する研究—イオン交換クロマトグラフによるハロゲン及び硫酸イオンの分析法について— 1987.2 (財, 中央温泉研究所)
- 2) 宮崎元一, 早川和一, 新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき—吸光度検出法の活用—(1986), 南江堂

### 〔文献紹介II〕—電気伝導度検出方式によるイオンクロマトグラフィーでの温泉咳の検討例—

- 1) 世取山守, 岡田幸治, 福富 清, イオンクロマトグラフィーの温泉分析への応用, 温泉工学会誌, 13, No.3, 139(1979)

栃木県内の温泉20試料について,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ などを定量し, 従来法(炎光法, 原子吸光法, 重量法, 容量法, 比色法など)との比較を, 両方法による分析値の相関関係をみることによって検討した. その結果, 陰, 陽両イオン共に高い相関を示すことがわかり, 更にイオンクロマト法が従来の試験方法にくらべて煩雑性が少なく, 再現性もよいことを指摘した. しかし,  $\text{F}$ については $\text{Al}$ との錯形成による影響があって, 今後の検討課題としている.

- 2) 中岡寿子, 兎本文昭, 笠野光夫, 池田憲広, 市村国俊, 上田栄次, 板野龍光

イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン及び臭化物イオンの定量, 分析化学, 30, T97(1981)

鉱泉水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン及び臭化物イオンの定量において, IC法と鉱泉分析法指針に採用されている方法との比較を行った. IC法は, ピーク高さ法の場合, 検量線は広い濃度範囲で直線性を示し, 濃度の大きいイオンでも測定レンジの切り換えにより同時定量が可能であった.

疑似鉱泉水20検体を作成し, IC法と鉱泉分析法(フッ化物はランタン・アリザリコンプレクソン吸光度法及びイオン選択電極法, 塩化物イオンは硝酸銀滴定法, 臭化物イオンは次亜塩素酸ナトリウム酸化—ヨウ素滴定法)で定量し, 比較検討した. IC法は感度, 精度とも良好で, 分析操作が非常に簡便, 迅速化され, 従来法との分析値との一致も良好であった. 今後広く鉱泉水の分析に利用されることが期待される.

- 3) 柳沢文孝, 益田晴恵, 酒井 均, イオンクロマトグラフを用いた温泉水中の無機イオンの分析について, 日本地球化学学会年会講演要旨, 3D07 (1983)

$\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ の7種の分析が可能であり,  $\text{NO}_2^-$ については $\text{Cl}^-$ が多量に存在した場合分離ができないこと,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ が試料中に単独に存在した場合定性がむずかしい例があること, 海水のように,  $\text{F}^-$  (1~2ppm)と $\text{Cl}^-$  (19000ppm)のよ

0.01mg/l)のように濃度差の大きい陰イオンの分離は困難であり、陽イオンの場合各イオンの分離は必ずしも良くないが、 $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ は希釈なしで分析が可能であり、アルカリ土類イオンは分離・感度精度必ずしも良好でないことなどが報告された。

4) 世取山守, 仁木喜治, 八島里美, 江連陽子, 大森亮一, 鈴木秀夫, イオンクロマトグラフィーによる温泉水中の陽イオンの同時定量について, 温泉工学会誌, 23, No.1, (1989)

ここでは, 陽イオンの一斉分析のための溶離液のグラジエント, 流速等の検討, 同時定量の際の妨害因子( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ および $\text{SO}_4$ )などの検討を行い, 次の結果を得た。

一価と二価の陽イオンを同時に分析するには, グラジエントを行うより, 溶離液(48mM HClと4mM・DAPの混液)を用い, 流速を1.0ml/minにする方法, または0.5ml/minから途中で1.0ml/minに流速を切り変える方法を用いるとよい。

ICの妨害因子は,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{SO}_4$ の添加量よりも, これら溶液中の酸濃度による影響が大きいと推定された。実際の温泉分析には酸濃度を十分留意する必要がある。

26源泉について,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ を従来法と比較し, これと同程度の分析が可能であることをたしかめた。

#### [文献紹介Ⅲ]—検出器として電気伝導度, 紫外分光(UV), 電気化学(ECD)を用いた場合の比較—

中山和好, 小室芳洵, イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の臭素イオン, ヨウ素イオンの定量(I), 千葉衛研報, 12号, 50(1988)(II), 同報, 13号, 40(1989)

(I)では, 3種の検出器を比較検討した結果, 感度, 妨害物質, 両イオンを同時に測定できるという意味でECD検出器が良好な結果を与えることが判明した。

(II)では, 分離カラムではなくて改良されたカラムを用いて検討を行ったが, 鉱泉水の成分にはフミン酸類を含むものとか, イオンの濃度が極端に違うものとか一様ではない。今回の検討では, 含まれる量よりも用いる検出器の選択により, イオンクロマトの適用性が左右されること, フミン酸を含む試料では適当な前処理方法の検討が必要であること等が判明した。