

技術論文

ドデシル硫酸基を修飾した ODS-シリカカラムを用いる 導電率検出イオンクロマトグラフィーによる環境水中の 1 価陽イオン濃度と水素イオン濃度あるいはアルカリ度の 同時測定

小崎 大輔¹, 後藤 良三¹, 中谷 暢丈¹, 中越 信和¹,
古月 文志², 森 勝伸³, 田中 一彦^{®1}

環境水の水質評価にとって重要な指標である H^+ 濃度又はアルカリ度 ($OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ 等) を共存する 1 価陽イオン類の濃度 (Na^+ , NH_4^+ 及び K^+) と共に陽イオン交換作用を用いる簡便な導電率検出イオンクロマトグラフィーを用いて同時分析するため, ドデシル硫酸リチウムを修飾した ODS-シリカ分離カラムを用い, 0.1 mM ドデシル硫酸リチウムを含む 40 mM 塩化リチウムと 0.05 mM 硫酸の混合溶離液 (pH 4.0) を用いる方法について検討した. その結果, 1 価陽イオン類及び H^+ は, ドデシル硫酸基の有する陽イオン交換能により約 15 分以内で正のピークとして分離・検出できた. 一方, アルカリ度は, 酸・塩基中和反応による溶離液中の H^+ 濃度の減少として, H^+ のピークの位置に負のピークとして検出できた. この最適分離条件下において, 1 価陽イオン類及び H^+ /アルカリ度の検量線, 検出限界, 再現性及び添加回収率について検討し, 良好な結果を得た. 本法を種々な酸性又はアルカリ性の実際水試料に対して適用したところ, 種々な実際水試料の H^+ 濃度及びアルカリ度の測定値は, 本法と公定法の間で各々良好な相関性が認められた. このことから, 本法の水質モニタリング法としての有用性が明らかとなった.

1 緒 言

H^+ 濃度及びアルカリ度は, 化学, 生物学及び物理等における様々な反応過程で関与する重要な水質指標であり, 基礎科学分野だけでなく, 環境水等の水質モニタリングのような応用分野にも使用されている. 現在, これらを測定するために, JIS¹⁾ や Standard Methods²⁾ 等の公定法が適応されている. すなわち, H^+ 濃度の測定にはガラス電極を用いる電位差測定法 (pH ガラス電極法)¹⁾, アルカリ度の測定にはガラス電極や指示薬を用いる滴定法等¹⁾ が各々採用されている. 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, 解決すべき問題点があった.

このような観点から, 著者らは H^+ 濃度を 1 価陽イオン類の濃度 (Na^+ , NH_4^+ 及び K^+) と共に同時分析する陽イ

オン交換型のイオンクロマトグラフィー (IC)^{3)~8)} をすでに開発している. この分離計測法には, 主にスルホン基を有する強酸性の陽イオン交換樹脂分離カラムや強酸性の陽イオン交換基 (ドデシル硫酸基: DS^-) を有する界面活性剤により表面修飾した ODS-シリカ分離カラムが各々用いられた. しかしながら, 環境水には酸性成分だけでなく, 中性やアルカリ性成分も多く存在することから, H^+ 濃度又はアルカリ度 ($OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ 等) の両方が同時分析可能な IC の開発が強く要請されているところである.

そこで, 本研究では様々な環境水中に含まれる 1 価陽イオン類の濃度及び H^+ 濃度/アルカリ度を簡便に同時分析する導電率検出 IC を確立し, 実際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.

本研究では, DS^- を修飾した ODS-シリカ分離カラムと酸性の塩化リチウム溶離液を各々使い, 分離カラムからの溶出液を導電率検出する IC について検討した.

その結果, 陽イオン交換作用により分離された 1 価陽イオン類と H^+ は, 正のピークとして示され, 一方アルカリ度は溶離液中の H^+ 濃度の減少として, H^+ のピークの位置に負のピークとして, 正の 1 価陽イオンのピークと共に導電率検出された.

ODS: オクタデシルシリル化シリカ

¹ 広島大学大学院国際協力研究科開発科学専攻: 739-8529 広島県東広島市鏡山 1-5-1

² 北海道大学大学院地球環境科学研究院環境物質科学専攻: 060-0810 北海道札幌市北 10 条西 5 丁目

³ 群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

なお、本法で測定される H^+ 濃度は、pH 4 の溶離液中において解離した H^+ 濃度であり、種々な環境水試料における本法と JIS K 0102 の pH 測定法¹⁾ との間の測定値の比較において良好な相関性が得られたため、本法は H^+ 濃度の推定を可能にする簡易測定法である。

一方、本研究で定義するアルカリ度は固定相における H^+ と試料中のアルカリ度成分との酸・塩基中和反応を経て、pH 4 の溶離液中において消費された H^+ 濃度の減少として計測されるものであり、種々な環境水試料における本法と JIS K 0102 の pH 4.8 における滴定法¹⁾ との間の測定値の比較におい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易測定法である。

以上のことから、本法は様々な実際水試料中に含まれる 1 価陽イオン類の濃度及び H^+ 濃度/アルカリ度が約 15 分で同時分析できる IC であり、様々な酸性及び中性・アルカリ性の実際試料への適応が可能であったので報告する。

2 実 験

2.1 IC 装置, 分離カラム, ガラス電極, 試薬及び公定法

IC 装置は、東ソー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 μ L、溶離液流量は 1.5 mL/min、カラム温度は 35°C であった。

分離カラムとして、東ソー製の TSKgel ODS-100Z (粒子径: 5 μ m、長さ: 150 mm、内径: 4.6 mm) を用い、40 mM Li-DS 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。

本法によって定量された H^+ 濃度と比較するために、東亜 DKK 製の pH ガラス電極 IM-55G 型 ION METER を用いた。

溶離液として、米山薬品工業製特級品の塩化リチウム、和光純薬工業製容量分析用の 1.0 M 硫酸及び和光純薬工業製生化学用の Li-DS を用いて各水溶液を調整し、適宜混合して用いた。

1 価陽イオン類 (Na^+ 、 NH_4^+ 及び K^+) の標準水溶液として、和光純薬工業製特級品の塩化物塩を各々用い、0.1 M 溶液を調製した。

H^+ の標準水溶液として、公定法¹⁾ のように pH 緩衝溶液を用いるのではなく、和光純薬工業製容量分析用の 1.0 M 硫酸 (ファクター: 1.001) 及び 1.0 M 塩酸 (ファクター: 1.000) を各々用いた。

アルカリ度の標準水溶液として、和光純薬工業製特級品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整し、JIS K 0102 工場排水試験法¹⁾ に従って pH 8.45 及び 4.8 まで標定したものをを用いた。

これらの標準水溶液は、目的に応じて適宜希釈して用いた。

H^+ 濃度における本法と公定法の比較のために、ガラス電極を用いた電位差測定法¹⁾ を用いた。

アルカリ度における本法と公定法の比較のために、ガラス電極を用いた pH 4.8 における滴定法¹⁾ を用いた。

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と雪水及び水道水、広島県尾道市 (尾道温泉) と愛媛県松山市 (道後温泉) のアルカリ性温泉水を用いた。更に、国内産の中性ミネラル飲料水についても検討した。これらは、ADVANTEC 製の孔径 0.2 μ m のメンブランフィルター (DISMIC[®]-25_{HP} PTFE) により汙過した後、6°C で保存した。

3 結果及び考察

3.1 1 価陽イオン濃度及び H^+ 濃度の同時分析条件の最適化

本研究では、Xu^{3)~5)} Hu⁶⁾⁷⁾ 及び後藤⁸⁾ らによる研究結果を踏まえ、1 価陽イオン類の濃度及び H^+ 濃度を同時分析するために、溶離液中の塩化リチウム濃度及びその pH について検討した。

3.1.1 塩化リチウムの影響 まず、陽イオン交換による 1 価陽イオン類の濃度及び H^+ 濃度の同時分析における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、Li-DS の ODS-シリカ分離カラム表面から溶離液中への溶出を抑制するために、既報⁶⁾ と同様に、溶離液中に Li-DS が 0.1 mM になるように添加した。また、後述するように ODS-シリカ分離カラム中の残存シラノール基が有する陽イオン交換能⁶⁾ を抑制するために、溶離液中に硫酸を添加し、その濃度を 0.05 mM (pH 4.0) とした。

その結果、Fig. 1 に示すように、溶離液中の塩化リチウム濃度の増大により、1 価陽イオン類及び H^+ の保持時間は共に減少した。これは、溶離液中の塩化リチウムの濃度を増大させることにより、1 価陽イオン類及び H^+ の DS^- に対する親和性が減少したためである。

以上の結果、1 価陽イオン類及び H^+ の保持時間と溶離液バックグラウンド導電率の低減化の観点から、最適な塩化リチウム濃度は 40 mM (溶離液バックグラウンド導電率: 2780 μ S/cm) であると判断した。

3.1.2 H^+ の検出感度における溶離液 pH の影響 一般に ODS-シリカゲル表面には、弱酸性のシラノール基 ($pK_a = 7.1$) が残存しており、これは H^+ に対して極めて強い保持を有することが知られている⁶⁾。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

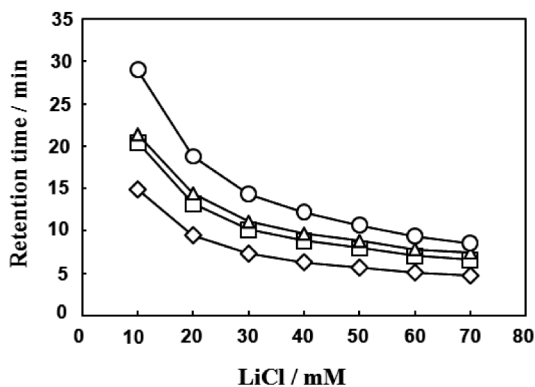


Fig. 1 Effect of concentration of LiCl in eluent containing 0.05 mM sulfuric acid and 0.1 mM Li-DS on retention times of H⁺ and monovalent cations

Separation column : TSKgel ODS-100Z (4.6 mm I.D. × 150 mm); Column temperature : 35°C ; Flow rate : 1.5 mL/min ; Injected sample : A mixture of 0.5 mM H₂SO₄, 2.5 mM NaCl, NH₄Cl, and KCl ; Injection volume : 30 μL ; ◇ : Na⁺, □ : NH₄⁺, △ : K⁺, ○ : H⁺

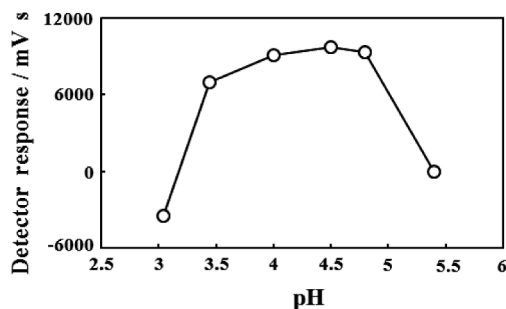


Fig. 2 Effect of pH of eluent containing 40 mM LiCl and 0.1 mM Li-DS on detector response of H⁺
The other conditions are the same as in Fig. 1.

離する強酸性の DS⁻ 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⁻ のみによる H⁺ の陽イオン交換作用を発現させるために、H⁺ 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. 2 に示すように, H⁺ の検出器応答は, 溶離液 pH 5.4 付近において認められなかったが, 溶離液 pH 4.8 以下ではピークとして認められた。これは, 溶離液 pH が 5.4 付近においてはカラムの残存シラノール基 (pK_a = 7.1)⁹⁾ が解離状態で存在し, これが H⁺ に対して極めて強い保持を有するためである。溶離液の pH が 4.8 から 3.5 における検出器応答は, Fig. 2 から明らかなように, pH 4.5 において最大となったが, pH が 4.8 から 3.0 の間では pH の減少 (H⁺ 濃度の増大) に伴い減少した。これは, 溶離液中

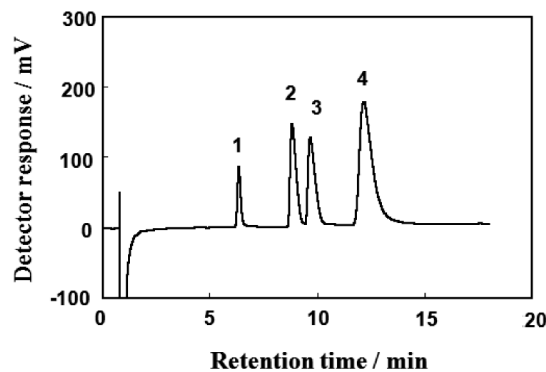


Fig. 3 Ion chromatographic separation of monovalent cations and H⁺ by elution with a mixture of 40 mM LiCl, 0.05 mM H₂SO₄ and 0.1 mM Li-DS at pH 4.0
Injected samples : 2.5 mM NaCl, NH₄Cl, KCl and 0.5 mM H₂SO₄ ; Peaks : 1 = Na⁺, 2 = NH₄⁺, 3 = K⁺, 4 = H⁺ ; The chromatographic conditions are the same as in Fig. 2.

の H⁺ 濃度 (pH 4.8 ~ 3.0) と試料中の H⁺ 濃度 (pH 3.0) の差が小さくなったことにより生じたものと考えられるが, 詳細は明らかでない。これについては今後の検討課題としたい。

一方, H⁺ の保持時間に対する溶離液 pH の影響については, その pH を 5.4 から 3.4 に変化させた時, 12.9 から 12.7 分と大きな変化は認められなかった。これは, 溶離液 pH の調整のために加えた硫酸の割合が 40 mM 塩化リチウムに比べて小さいため, H⁺ の保持に対して大きく影響しなかったためと考えられる。

以上の結果から, 最適分離条件は 40 mM 塩化リチウム, 0.05 mM 硫酸及び 0.1 mM Li-DS (pH 4.0) であり, Fig. 3 の標準試料 (2.5 mM NaCl, NH₄Cl, KCl 及び 0.5 mM 硫酸) によって得られたイオンクロマトグラムから明らかなように, 1 価陽イオン類の濃度及び H⁺ 濃度は約 15 分で同時分析できることが分かった。

この分離における最適な溶離液 pH は, H⁺ が最大検出感度を示す pH 4.5 ではなく pH 4.0 と判定したが, これに関する理由の詳細は, 後述するアルカリ度の導電率検出器応答における最適 pH の検討の項で述べる。

なお, 実際水試料中に共存すると考えられる 2 価陽イオン類, 特に Mg²⁺ 及び Ca²⁺ は分離カラム内に強く吸着・保持されるために検出されなかったが, 後述するように, この分離カラムは, 少なくとも 1 か月間使用可能であった。

3・2 1 価陽イオン濃度及びアルカリ度の同時分析

3・2・1 アルカリ度の分離と検出における溶離液 pH の影響 アルカリ度は, H⁺ を中和する能力を意味し, 環境水の水質評価にとって重要な指標である。そこで, 1 価陽イオン類の濃度と共にアルカリ度を同時分析するために最

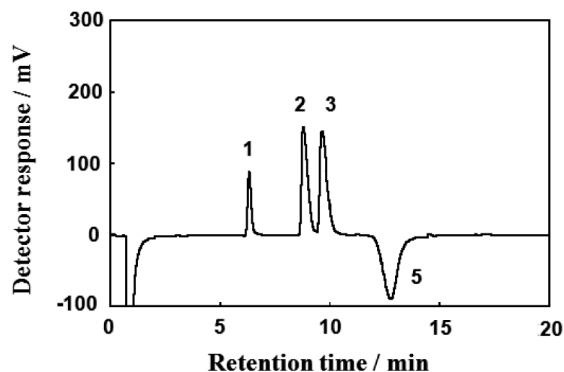


Fig. 4 Ion chromatographic separation of monovalent cations and alkalinity (HCO_3^-) by elution with a mixture of 40 mM LiCl, 0.05 mM H_2SO_4 and 0.1 mM Li-DS at pH 4.0

Injected samples : 2.5 mM NaCl, NH_4Cl , KCl and 0.5 mM NaHCO_3 ; Peaks : 1 = Na^+ , 2 = NH_4^+ , 3 = K^+ , 5 = Alkalinity (HCO_3^-); The chromatographic conditions are the same as in Fig. 2.

適な溶離液 pH について検討した。その結果、pH が 4.8 から 4.0 の範囲において、アルカリ度を示す負のピークは、Fig. 3 に示した H^+ の正のピーク的位置に負のピーク（溶離液中の H^+ 濃度の減少）として検出され、そのピークの幅は、pH が低いほどシャープなものとなった。また、そのピーク高さは、pH が 4.8 から 4.0 の範囲において、pH が低いほど増大した。以上のことから、最適な溶離液 pH は共存する 1 価陽イオン類の分離を可能にする 4.0 (0.05 mM 硫酸) であると判断した。このアルカリ度のピーク幅の減少と負のピーク高さの増大は、溶離液中の H^+ が多くなることにより試料中のアルカリ度成分によって消費された固定相の H^+ が溶離液から迅速に供給されるためと考えられる。すなわち、アルカリ度は溶離液中の H^+ 濃度の減少としてモニターでき、アルカリ度が間接的に導電率検出できることが分かった。

以上の結果から、最適分離条件は 40 mM 塩化リチウム、0.05 mM 硫酸及び 0.1 mM Li-DS (pH 4.0) であり、Fig. 4 の標準試料 (2.5 mM NaCl, NH_4Cl , KCl 及び 0.5 mM 炭酸水素ナトリウム) によって得られたイオンクロマトグラムから明らかなように、1 価陽イオン類の濃度及びアルカリ度が約 15 分で同時分析できることが分かった。

3・2・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 強酸であるためにすべての pH で完全解離している硫酸 ($\text{p}K_{a1} = -4$) や塩酸 ($\text{p}K_{a1} = -7$) を用いて得られた H^+ の検量線 (正の検出器応答) は、Fig. 5 の A に示すように、0.2 から 1.0 mM の間ですべて良好な直線性が得られ、その傾きはほぼ同じであった。

一方、強塩基である水酸化カリウムと弱塩基である炭酸水素ナトリウムを各々用いて得られたアルカリ度の検量線

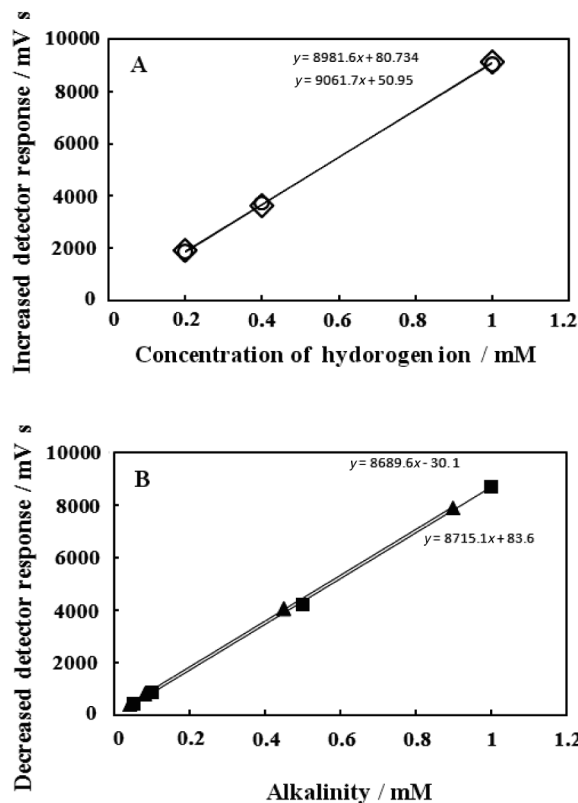


Fig. 5 Calibration graphs of H^+ (A) and alkalinity (B) obtained using optimized chromatographic conditions

(A) Concentration of free hydrogen ion, \circ : Sulfuric acid, \diamond : Hydrochloric acid; (B) Alkalinity, \blacktriangle : KOH, \blacksquare : NaHCO_3 ; The chromatographic conditions are the same as in Fig. 4.

(負の検出器応答) は、Fig. 5 の B に示すように、0.05 から 1.0 mM の間ですべて良好な直線性を示し、その傾きはほぼ同じであった。これは、これらアルカリ度成分が完全解離しているため、その濃度が同じ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溶離液中の H^+ 濃度が等しいことによるものである。

硫酸を用いて得られた H^+ の検量線と、水酸化カリウム及び炭酸水素ナトリウムを各々用いて得られたアルカリ度の検量線の傾きは、Fig. 5 の A 及び B に示すように、ほぼ同じであった。これは、 H^+ の検出器応答 (正の検出器応答) とアルカリ度のそれ (負の検出器応答) は共に溶離液中の H^+ 濃度の増減としてモニターしているためである。

また、最適分離条件下における 1 価陽イオン類の検量線は、 H^+ と同様に、各々 0~2.5 mM の間で良好な直線性を示した ($r^2 = 0.999$)。

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 価陽イオン類を測定して得られた各々のピークの面積から JIS K 0127¹⁰⁾ に従って計算された検出限界濃度 ($3.3 \times$ 標準偏差/検量線の傾き) は、 H^+ 及びアルカ

り度に関して $2.0 \mu\text{M}$, Na^+ に関して $11.5 \mu\text{M}$, NH_4^+ に関して $8.6 \mu\text{M}$, K^+ に関して $6.8 \mu\text{M}$ であった。

最適分離条件下における 0.5 mM の H^+ /アルカリ度及び各 2.5 mM 1 価陽イオン類を測定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 0.8% , アルカリ度に関して 1.3% , Na^+ に関して 1.6% , NH_4^+ に関して 1.7% , K^+ に関して 1.7% 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 1.3% , Na^+ に関して 1.6% , NH_4^+ に関して 1.7% , K^+ に関して 1.7% と良好な値であった。

また, 約 1 か月間にわたって溶離液を 5 回調製し, 0.5 mM 硫酸/ 0.5 mM 水酸化カリウム, 2.5 mM 1 価陽イオン類を測定して得られた長期間の再現性実験において, 保持時間の相対標準偏差 ($n = 5$) は, H^+ に関して 1.1% , アルカリ度に関して 3.7% , Na^+ に関して 0.5% , NH_4^+ に関して 0.7% , K^+ に関して 0.9% と良好な値が得られた。一方, ピーク面積の相対標準偏差 ($n = 5$) は, H^+ に関して 1.7% , アルカリ度に関して 1.7% , Na^+ に関して 0.6% , NH_4^+ に関して 1.1% , K^+ に関して 1.5% と良好な値が得られた。実際水試料, 特に環境水中には Mg^{2+} や Ca^{2+} のような 2 価陽イオンが含まれ, これらの強い陽イオン交換吸着による陽イオン交換容量の減少は, 1 価陽イオン類及び H^+ /アルカリ度の保持時間の減少を引き起こすと考えられるが, 得られた結果から少なくとも 1 か月間 ($12 \text{ 時間} \times 20 \text{ 日間}$) はその影響が認められなかった。

酸性河川水に対し, 最終濃度が各々 1 mM の 1 価陽イオン類及び 0.1 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, Na^+ に関して 100.0% , NH_4^+ に関して 100.2% , K^+ に関して 101.3% , H^+ に関して 97.5% であった。また, アルカリ性温泉水に対するアルカリ度の平均回収率 ($n = 5$) は, 100.5% であり, 良好な結果であった。

以上の結果から, 溶離液として 40 mM 塩化リチウム, 0.1 mM Li-DS, 0.05 mM 硫酸 ($\text{pH} 4.0$) を用いることにより, H^+ 濃度/アルカリ度は 1 価陽イオン類の濃度と共に同時分析でき, 本法が様々な水試料への適応が可能であることを示した。

3.3 実際水試料への適応

本法を 9 種類の酸性実際水試料 (1 種類の温泉水, 2 種類の河川水及び 6 種類の雨水及び雪水) 及び 7 種類のアルカリ性実際水試料 (3 種類の温泉水, 1 種類の水道水及び 3 種類のミネラル飲料水) に対して適応した。得られた典型的な酸性実際水試料のイオンクロマトグラム (Fig. 6 の A-D) 及びアルカリ性実際水試料のイオンクロマトグラム (Fig. 6 の E-H) から明らかのように, すべて良好な分離結果が得られた。これらの分離結果から, 酸性雨水 (Fig.

6-A) は NH_4^+ と H^+ (0.19 mM) の存在を示し, 雪水 (Fig. 6-B) は H^+ (0.04 mM) の存在を示した。一方, H^+ が高濃度であるために, 分離カラムに対する過負荷を考慮して 10 倍に希釈した酸性の温泉水 (Fig. 6-C) は, Na^+ , K^+ と H^+ (1.23 mM) の存在を示し, 酸性河川水 (Fig. 6-D) は Na^+ , K^+ と H^+ (1.07 mM) の存在を示した。なお, 希釈前の実際水試料の pH 計による測定結果 (12.5 mM) と本法の測定結果からの推測値 ($1.26 \text{ mM} \times 10 = 12.6 \text{ mM}$) の間には良好な一致が見られた。このことから, 本法は希釈した試料に関しても適用可能なことを示した。

アルカリ性の温泉水 (Fig. 6-E) は, Na^+ , K^+ とアルカリ度成分 (アルカリ度: 0.66 mM) の存在を示し, アルカリ度が高いために 2 倍希釈したアルカリ性の温泉水 (Fig. 6-F) は Na^+ とアルカリ度成分 (アルカリ度: 0.71 mM) の存在を示した。飲料水 (Fig. 6-G) は Na^+ , K^+ とアルカリ度成分 (アルカリ度: 0.41 mM) の存在を示し, 飲料水 (Fig. 6-H) は Na^+ , K^+ とアルカリ度成分 (アルカリ度: 0.55 mM) の存在を示した。

以上の分析結果を踏まえ, 本法と公定法 (pH ガラス電極を用いる電位差法) による H^+ 濃度の測定値を比較検討したところ, Fig. 7 の A に示すように, pH の大きく異なる 9 種類の酸性実際水試料に関して良好な相関性が得られたため, 本法は H^+ 濃度の推定を可能にする簡易測定法であることが分かった。しかしながら, 本法は pH 4.0 の溶離液中において解離した H^+ 濃度の測定に基づいているため, 弱酸を多く含む試料に対しては本法と公定法による測定値の間で誤差が生じるものと考えられた。そこで, 弱酸を多く含む試料への適用に関しては今後の検討課題とするが, Hu 及び Tanaka ら³⁾ によって報告されているように, 弱酸からの H^+ の導電率検出においては, 試料である弱酸自身の解離状態 ($\text{p}K_a$) や溶離液の H^+ 濃度 (pH) 等の影響を受けることに留意する必要があると思われる。

一方, 本法と公定法 (pH ガラス電極を用いる滴定法) によるアルカリ度の測定値を比較検討したところ, Fig. 7 の B に示すように, 7 種類のアルカリ性実際水試料に関して良好な相関性が得られたため, 本法はアルカリ度の簡易測定にも適用可能であることが分かった。

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 pH 4.0 の溶離液との酸・塩基中和反応に基づいており, 公定法における pH 値 (4.8) と異なっているが, 得られた値はほぼ同様であったことから, 実際水試料中に含まれるアルカリ度成分の簡易測定法として有用であることが示された。

以上の結果から, 本法は様々な水質の実際水試料への適用を可能にする簡便な IC であることが明らかとなった。

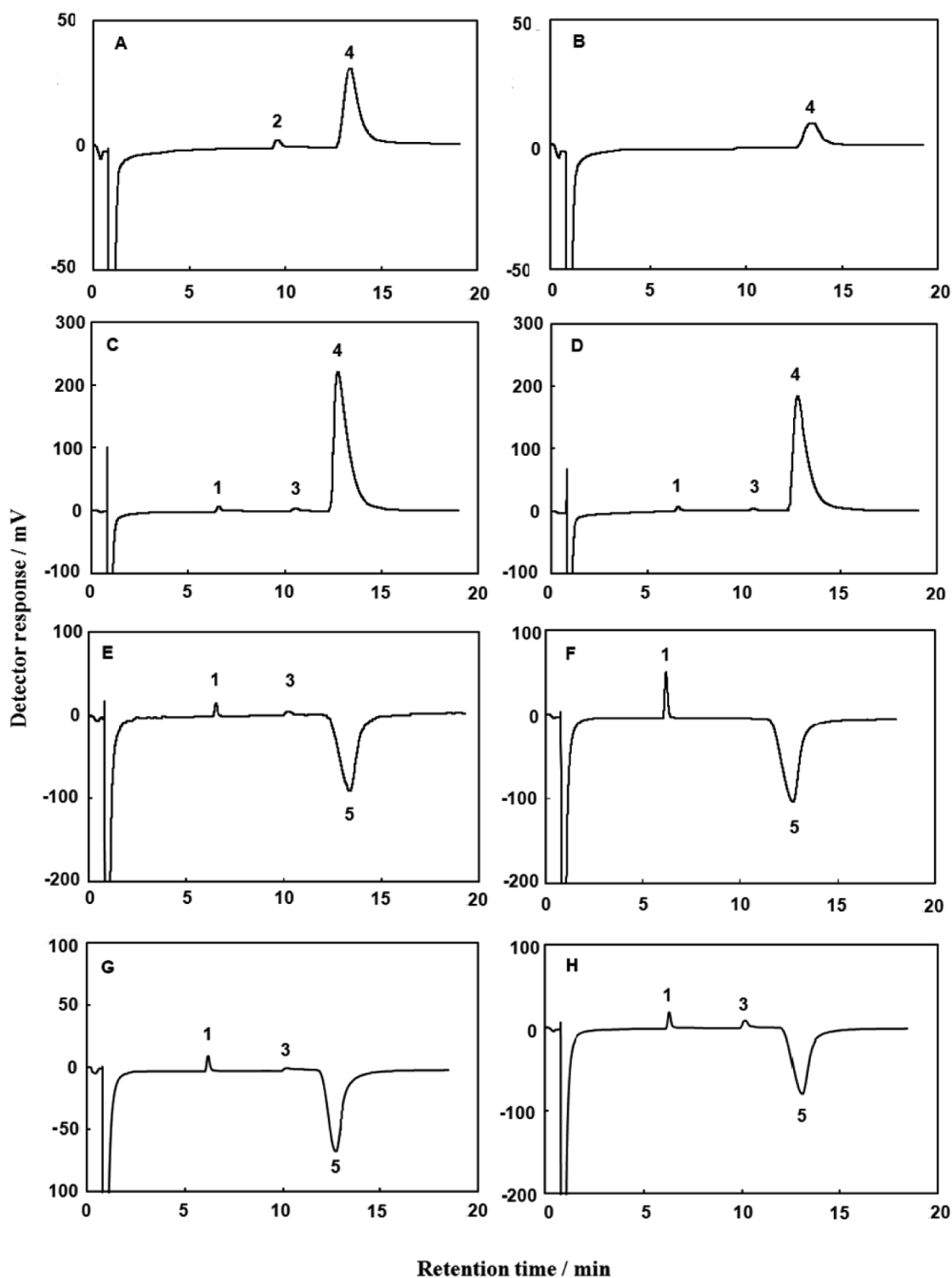


Fig. 6 Ion chromatograms of several practical samples obtained using optimized chromatographic conditions A: Acidic rain water taken in Hiroshima university campus; B: Acidic snow water taken in Hiroshima university campus; C: Acidic hot spring water taken in volcano of Gunma prefecture (10-fold dilution); D: Acidic river water taken in Gunma prefecture (10-fold dilution); E: Alkaline hot spring water taken Hiroshima prefecture; F: Alkaline hot spring water taken in Ehime prefecture (2-fold dilution); G: Tap water taken in Hiroshima university campus; H: Natural mineral drinking water in Kagoshima prefecture; Peaks: 1 = Na^+ , 2 = NH_4^+ , 3 = K^+ , 4 = H^+ , 5 = Alkalinity; The chromatographic conditions are the same as in Fig. 4.

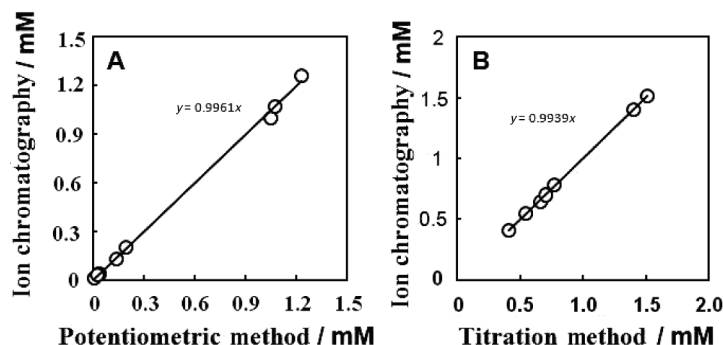


Fig. 7 Comparison of analytical results between proposed IC method and official methods using potentiometry for H⁺ and titration method for alkalinity

A: H⁺ concentration determined with 9 acidic practical samples consisting of 6 acidic rain waters, 2 acidic river waters, and an acidic hot spring water samples ; B : Alkalinity determined with 7 alkaline practical samples consisting of 3 alkaline hot spring waters, a tap water, and 3 natural mineral drinking water samples ; The chromatographic conditions are the same as in Fig. 4.

4 結 語

本法は種々な実際水試料中の1価陽イオン類の濃度及びH⁺濃度/アルカリ度の同時分析に適応できる簡便な水質モニタリング法であり, その有用性は明らかである. また, 実際水試料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ことから, 今後は更なる適応例の拡大に資する応用研究を進める予定である.

なお, 共存する2価陽イオン類(Mg²⁺, Ca²⁺)は, それらの強い保持のために, 分離カラムから溶出せず不検出であったことから, 今後は1価, 2価陽イオン類の濃度及びH⁺濃度/アルカリ度を同時分析するための方法について検討する予定である.

(2007年12月, 第24回イオンクロマトグラフィー討論会,
 2008年5月, 第69回分析化学討論会, 2008年9月, 日本
 分析化学会第57年会, 2008年11月, 2008 China-Japan-
 Korea Symposium on Environmental Analytical Chemistry,
 2008年11月, Separation Sciences 2008において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験法 (2008).
- 2) L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, R. R. Trussell : "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 17th edition", (1989), (American Public Health Association, Washington, DC.).
- 3) Q. Xu, M. Mori, K. Tanaka, M. Ikedo, W. Hu : *J. Chromatogr. A*, **1026**, 191 (2004).
- 4) Q. Xu, M. Mori, K. Tanaka, W. Hu, P. R. Haddad : *J. Chromatogr. A*, **1023**, 239 (2004).
- 5) Q. Xu, K. Tanaka, M. Mori, M. I. H. Helaleh, H. Toada, W. Hu, K. Hasebe : *Chromatographia*, **57**, 19 (2003).
- 6) W. Hu, K. Hasebe, K. Tanaka : *Anal. Sci*, **18**, 1383 (2002).
- 7) W. Hu, P. R. Haddad, K. Hasebe, K. Tanaka : *Analyst*, **126**, 555 (2001).
- 8) 後藤良三, 小崎大輔, 増田和香子, 中谷暢丈, 田中一彦 : 工業用水, **593**, 83 (2009).
- 9) J. Nawrocki : *J. Chromatogr. A*, **779**, 29 (1997).
- 10) JIS K 0127, イオンクロマトグラフ分析通則 (2001).

Simultaneous Measurement of Monovalent Cation Concentrations and Hydrogen Ion Concentration or Alkalinity in Environmental Waters by Ion Chromatography with Conductimetric Detection Using an ODS-Silica Column Modified with Lithium Dodecylsulfate

Daisuke KOZAKI¹, Ryozo GOTO¹, Nobutake NAKATANI¹, Nobukazu NAKAGOSHI¹,
Wenzhi HU², Masanobu MORI³ and Kazuhiko TANAKA¹

¹ Graduate School for International Development and Cooperation, Hiroshima University, 1-5-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8529

² Graduate School of Environment Earth Science, Hokkaido University, Nisi-5, Kita-10, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

³ Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received 12 November 2008, Accepted 21 July 2009)

Both H^+ and alkalinity are important key parameters for evaluating environmental water quality. In this study, unified cation-exchange chromatography with conductimetric detection on an ODS-silica column (TSKgel ODS-100Z) modified with lithium dodecylsulfate was developed to simultaneously determine monovalent cations (Na^+ , NH_4^+ and K^+) and H^+ /alkalinity. As a result, the simultaneous determination of H^+ as a positive peak and monovalent cations was achieved based on the cation-exchange mechanism. On the other hand, the alkalinity ($OH^-/HCO_3^-/CO_3^{2-}$) was also detected as a negative peak in a vacant peak of the acidity, where alkaline species were neutralized by hydrogen ions in the eluent, while the peaks of monovalent cations and alkalinity were separated. Using the optimized eluent conditions (40 mM LiCl/0.1 mM Li-DS/0.05 mM H_2SO_4 with pH 4.0; flow rate, 1.5 mL/min), the simultaneous separation of monovalent cations and H^+ /alkalinity was achieved in *ca.* 15 min. Analytical performances tests including a calibration curve, the detection limit, reproducibility and recovery tests were carried out for monovalent cations and acidity/alkalinity under the optimized chromatographic conditions. The present method was practically applied to several acidic and basic environmental water samples (rain, hot spring and river waters) and mineral drinking water samples. Since there was a good agreement between the analytical results obtained by the present method and the conventional potentiometry for the acidity and titration method for the alkalinity in these practical samples, the usefulness of the present method was demonstrated experimentally.

Keywords : cation-exchange chromatography ; acid-base neutralization reaction ; monovalent cations and H^+ /alkalinity ; ODS-silica column ; environmental water.