

雨水の自動分析装置について (1)

栗田 恵子 青木 一幸

要 旨

雨水などの試料のイオン成分とpH、電気伝導度を同時に測定するためにイオンクロマトグラフ装置に組み合わせて使用できる装置を試作した。

試料の導入はイオンクロマトグラフ装置とは独立に行われ、分析はイオンクロマト分析での成分の検出が開始されるまでの時間に行われ、データはイオンクロマト分析での1成分として扱われる。従って、分析に要する時間はイオン成分のみの場合と同じであり、データ処理もイオンクロマトグラフ上の成分数の増加として扱うことができる。

標準液での測定の結果、電気伝導度の実測値は計算値と良く一致し、イオンバランスも4%以内の誤差で1であった。

キーワード：電気伝導度、pH、イオンクロマトグラフ、酸性雨、自動分析器

Auto Analyzer of pH, EC and Ionic Components for Rain Water

Keiko Kurita and Kazuyuki Aoki

Summary

A new unit containing a pH meter and an EC (electric conductivity) detector has been made, which has been combined with an IC (ionchromatographic analyzer), thus making it possible to measure pH, EC, anions and cations in a sample simultaneously.

The introductions of the sample to this unit and to the IC are done separately, but in the same time frame. The values of pH and EC are measured before the elution of ionic components and those data are shown on the chromatograph as peaks like the ionic components. No extra time is necessary for the measurements of pH and EC. The data of pH and EC can be processed in the same way as for the ionic components.

The results of analyzing the standard solution showed good agreement between the measured values and the calculated values. The ratio of total cations to the total anions was unity within 4% error.

Keywords : electric conductivity, pH, ionchromatograph, acid rain, auto analyzer

1 はじめに

雨水成分の分析は、IC (イオンクロマトグラフィ) の出現により精度の大幅な向上と省力化が実現した。初期には測定対象は陰イオンだけであったが、後に陽イオンへも適用され、試料をオートサンプラーから供給した場合、1日に90~100検体の全イオン成分の分析が可能である。

さて、雨水の測定項目にはイオン成分以外にpHとEC (電導度) があるが、これらの測定は依然として人手に

よっている。このうち特にpHの測定は、低濃度の試料の場合、誤差を生じ易く、個人差も大きいと言われている。われわれは、この個人差の問題を回避すると共に分析を省力化するため、雨水のECとpHを含む全項目を自動測定するシステムを試作した。これは汎用IC装置 (オートサンプラー付) に付加して使う事を想定しており、既存のIC装置の汎用性を損なわずに最小限の費用で精度の向上と省力化を図ることができる。この点にお

いて、雨水自動採取器に内蔵されて使用されている雨の分析に特化されたシステム¹⁾²⁾³⁾⁴⁾とは異なる。

2 システムの構成と動作

図1は本装置をICに付加したときの全体の構成であ

プで送られ(0.1ml/min)、流通型の参照電極(HS-202)を通り、液絡部に入り試料溶液と合流する。試料と内部液を送るためのポンプはオートサンプラーに内蔵されているサンプリングポンプと電源を共有しており、同時に動作するようになっている。ECとpHのデータは、

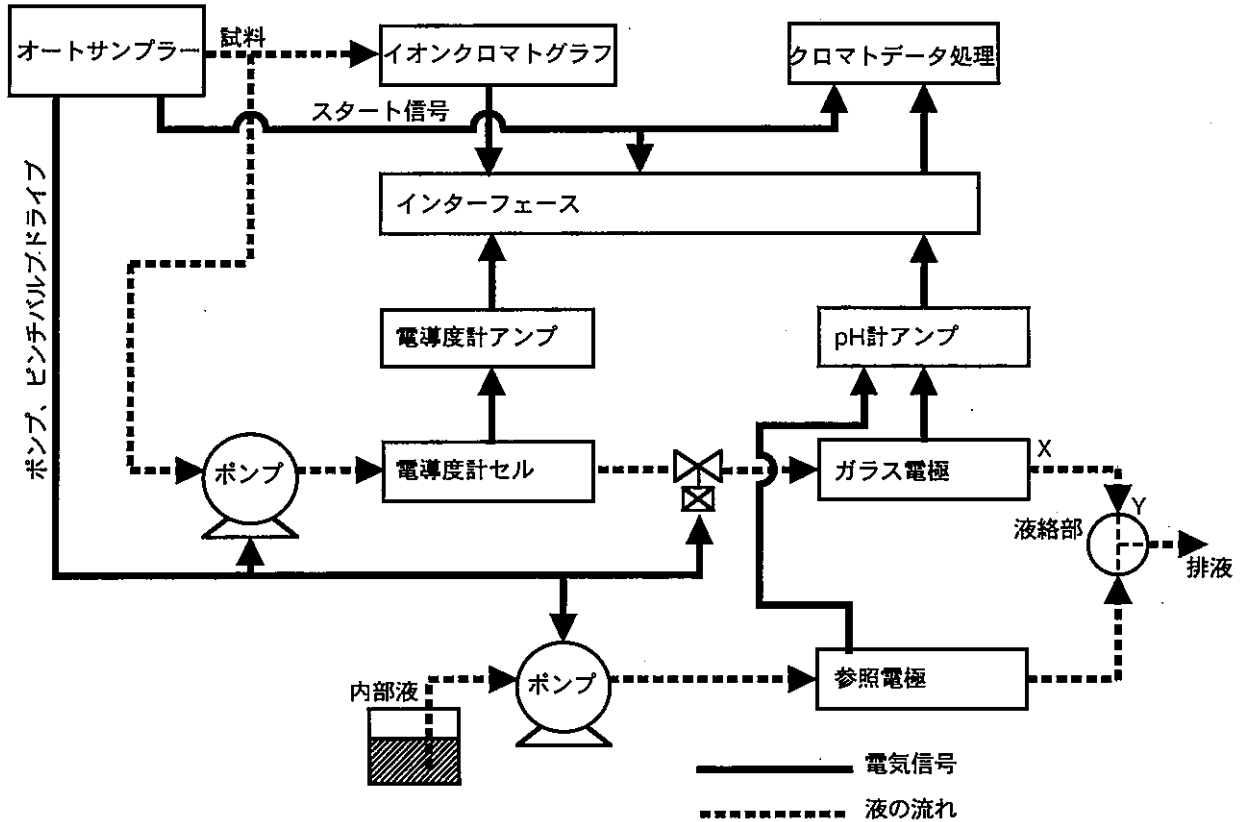


図1 雨水自動分析システムの構成

る。ECとpHの測定系は、EC測定部、pH測定部、インターフェースから成っている。なおIC装置とオートサンプラーの部分には何等改造を加えていない。

(1) EC測定部

試料はオートサンプラーからペリスタルティックポンプでEC用フローセルに送られる(1ml/min)。ECセルはICの電導度検出器に使用される物(東亜電波製)を用い、恒温槽は取り外して使用した。アンプは汎用のEC計の物(東亜電波製)を用い、自動温度補償は付属のサーミスタ温度計によった。

(2) pH測定部

EC用フローセルを出た試料は、流通型のガラス電極(東亜電波製GSU-201)を通過し、液絡部に入る。試料と同時に内部液(KCl)もペリスタルティックポン

浦で送られる(0.1ml/min)、流通型の参照電極(HS-202)を通り、液絡部に入り試料溶液と合流する。試料と内部液を送るためのポンプはオートサンプラーに内蔵されているサンプリングポンプと電源を共有しており、同時に動作するようになっている。ECとpHのデータは、

(3) インターフェース

インターフェースの仕事はEC、pHおよびICのデータを一つにまとめてクロマトデータ処理装置へ送り込むことである(図2)。ICの信号はウォーターディップが出終わるまでは必要ないので、この時間を利用してECとpHのデータを順次出力することができる。すなわち、クロマトグラム上にまずECのピークを出し、次にpHのピークを出し、ECとpHをあたかも成分のピークであるかのように扱うのである。この方法によれば、既存のクロマトデータ処理装置がそのまま利用でき、新たにデータ収集機構を設ける必要が無いのでコスト的に有利であ

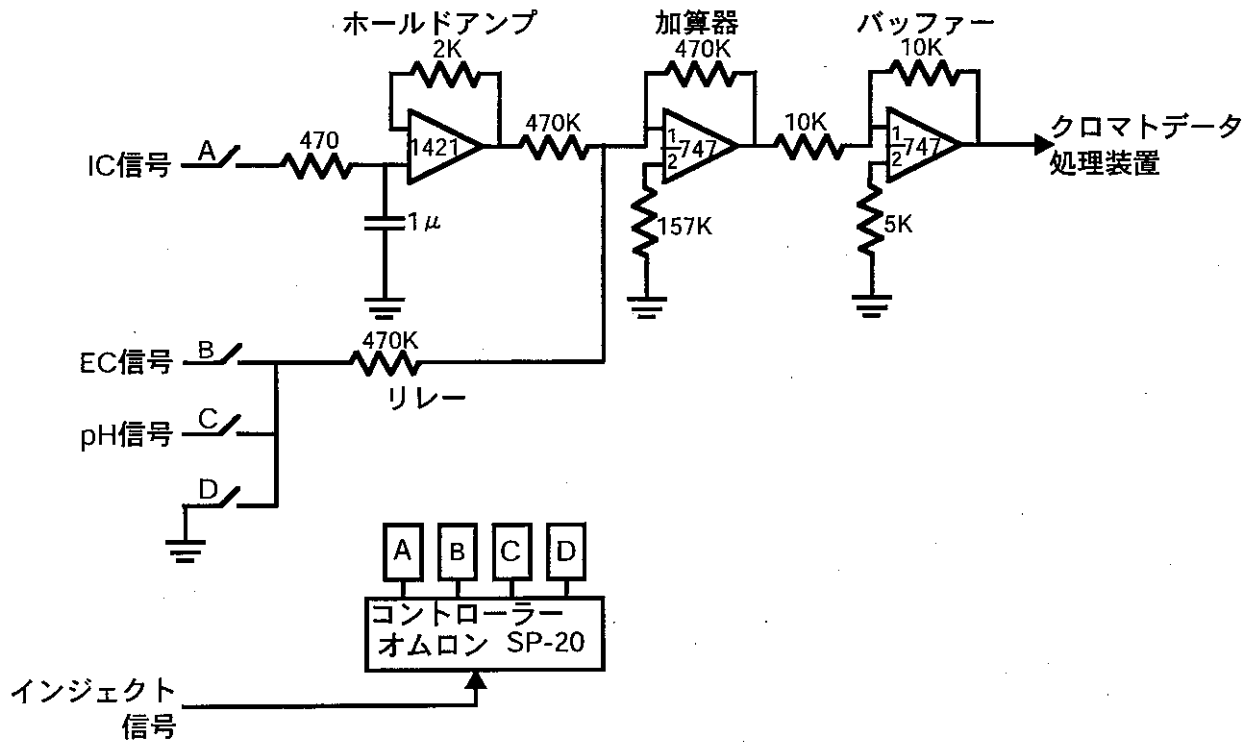


図2 インターフェース

る。また、全てのデータを統一的に扱うことができるという利点もある。

(4) システムの動作

オートサンプラーのスタートボタンが押されると、サンプリングノズルから0.6ml/minで洗浄水が吸引され（1分間）、次に同じ流量でサンプルが吸引される（2分間）。これにより直列に接続された陽イオン用と陰イオン用のサンプルループが満たされる。この時点で試料がインジェクトされ、同時にクロマトデータ処理装置（コンピューター）にスタート信号が送出される。

ECとpHの測定装置が接続されている場合は、オートサンプラーのサンプリングポンプと同時に試料用（1ml/min）と内部液用（0.1ml/min）のポンプも動作し、流路の洗浄と試料の充填が行われる。ポンプが停止するとオートサンプラーはスタート信号をインターフェース（図2）に送出し、以後ICの信号は70秒間ホールドされる。ホールド期間の内、30～40秒はECの信号が出力され、50～60秒間はpHの信号が出力される。70秒以降はICの信号に切り替わり、マルチプレクスされた信号はクロマトデータ処理装置に入る。クロマトグラム例を図3に示した。

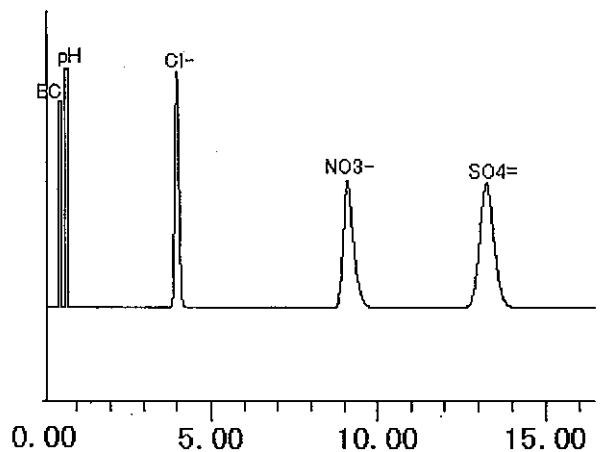


図3 クロマトグラム例

3 実験

(1) イオンクロマトグラフ

装置はDionex製2000iを使用した。陰イオンの分析カラムはAG4AとAS4Aを直列にして用い、溶離液は炭酸ナトリウム（1.62mM）と炭酸水素ナトリウム（0.18mM）溶液を用いた（流量：1.5ml/min）。陽イオンの分析はCG12とCS12を直列にして用い、溶離液は

メタン sulfon 酸 (18mM) を用いた (流量: 1ml/min)。サブレッサーは双方とも電気泳動型を用い、リサイクルモードで動作させた。オートサンプラー (ATS-100W) は12mlの試験管が100本掛けられるものを用いた。これは洗浄とサンプリングのためにペリスタルティックポンプを使用している。

(2) 校正

EC計の校正は 1 mM および 0.1mM KCl 溶液を用い、校正済のEC計を基準として 2 点校正を行った。

pH 計の校正には市販の中性りん酸塩 pH 標準液 (6.86) とフタル酸水素カリウム標準液 (4.01) を用いた。

ICの校正には市販の1000ppm標準液を希釈したものをを用いた。検量線はアンモニア以外は原点を通る直線とした ($y=ax$, 100 μ M 1点校正)。アンモニアの場合、検量線は直線からのずれが激しいので、解離平衡を考慮した2次曲線を用いた ($y=ax^2+bx$, 10, 50, 100 μ M 3点校正)。

(3) イオンバランスとECのチェック

全ての陰イオンと陽イオンを含むテスト用の溶液を調製した。これは硝酸、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム、および硝酸カルシウムの50 μ M溶液、および、これを2, 4, 8倍希釈した溶液である。

4 結果及び考察

(1) pH計

ガラス電極と参照電極はいずれも流通型を用いた。一般の参照電極は重力により内部液を液絡部から少しづつ流出させているので、電極が試料によって汚染されたり、試料が内部液で汚染されたりする可能性がある。しかし、流通型の参照電極の場合は内部液をポンプを使って流し、液絡部も流れの後方にあるので、汚染の危険は少なく高い再現性が得られる。メーカー指定の試料流量は6ml/min、内部液 (KCl) 流量は0.6ml/minであるが、オートサンプラー内部の配管が細くてこれだけの流量を流す

のは難しいので、各々の流量を1/6に下げて使用した。このため、液絡部に気泡が滞留し易くなったので、デッドボリュームが少なく、気泡の滞留しにくい液絡部 (内径: 0.8mm) を製作して使用した。

(2) EC計のpH計に対する干渉の除去

本装置に使用したEC計とpH計は同一の溶液中で使用することを前提にして作られてはいないので、相互に干渉する可能性がある。そこで、0.01~1mMの硝酸溶液を用いて予備的なテストを行って見たところ、極めて大きな誤差がpH計の側に発生することが分かった (表1)。これは、EC測定用の電極の電位と参照電極の電位が異なるために試料溶液中に電流が流れ、最も抵抗の大きい部分XY間に電圧降下が発生するからである。試料が希薄なほどXY間の抵抗が大きくなるので、pHの誤差も大きくなっている。

この問題を解決するために、EC計とpH計の間にピンチバルブを挿入し、試料を送るときだけバルブを開き、値を読み取るときはバルブを閉じて両者を電気的に切り離す様にした。これにより 1 μ S程度の希薄な溶液でも正常に測定できるようになった。この結果を表1に示す。

表1 pH計へのEC計の干渉

HNO ₃ (M)	流路が連結 pH	ピンチバルブ付 pH
10 ⁻³	3.05	3.06
10 ⁻⁴	5.3	4.05
10 ⁻⁵	7.1	5.02
0	8.3	5.67

(3) イオンバランス

総合的な性能を見るために6種の陽イオンと3種の陰イオンを含む溶液を用いてテストした。結果を表2に示す。

イオン成分濃度から計算したECと実測値とは、極めて良好に一致している。

一方、イオンバランス (陽イオン総量/陰イオン総量) には1~4%程度の誤差があるが、通常は20%程度の誤差を許容している⁵⁾ので、これらの誤差は十分小さ

表2 総合試験結果

(単位: μ M)

試料	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	EC-obs	EC-calc	陽イオン/陰イオン
mix/1	4.33	100.0	152.4	98.6	99.8	50.2	50.2	49.1	50.1	74.0	74.2	0.991
mix/2	4.62	48.6	75.4	49.1	50.1	25.1	24.9	24.5	25.6	37.5	37.2	1.009
mix/4	4.91	23.9	37.4	24.3	25.0	12.5	12.3	12.2	12.7	18.7	18.6	1.017
mix/8	5.18	11.7	18.7	11.9	12.4	6.1	5.9	6.0	6.8	9.4	9.4	1.042

いと見てよいであろう。

誤差が、低濃度で若干増加する傾向は、陰イオンの分析濃度が低濃度において低めになっていることと関係がある。例えば、塩化物イオンの場合、mix/8では希釈率から計算すると $12.5\mu\text{M}$ となるべきであるが、分析値は $11.7\mu\text{M}$ となっている。今回の実験は、校正を1点($100\mu\text{M}$)のみで行ったが、2点で校正を行えばこのような系統的な誤差を減らすことができるであろう。しかし、ECが $10\mu\text{S}$ 以上の試料の場合、実用的には1点校正で十分である。

5 おわりに

汎用のイオンクロマト装置に接続して、EC、pH、およびイオン成分の自動分析を行う装置を試作した。この装置はイオンクロマト装置と並行的に動作するので、ECとpHの測定にかかる時間は実質的に0であり、時間の節約と省力化とができる。また、人為的な誤差の入る余地が少なくなるので、特にpHの測定精度の向上が期待できる。さらに、測定終了後直ちにイオンバランスの計算に必要なデータが揃うので、精度管理が容易になるという利点もある。

引用文献

- 1) 谷尾桂子：IC組み込みの酸性雨モニターの現状、(その2)、第36回大気環境学会講演予稿集, pp. 178~179(1995).
- 2) 要藤健：IC組込型降雨雪自動測定装置の現状、第36回大気環境学会講演予稿集, p.180(1995).
- 3) 榎本保典ら：イオンクロマトグラフを組み合わせた酸性雨自動採取IC分析装置の開発と現状、第36回大気環境学会講演予稿集, pp.181~182(1995).
- 4) 三谷洋一：IC組み込みの酸性雨モニターの現状(その5)、第36回大気環境学会講演予稿集, pp. 183~184(1995).
- 5) 酸性雨調査研究会：酸性雨調査法、ぎょうせい, pp.296~299(1993).