

### 第3節 陰イオンの測定

#### 1 概要

降水中の陰イオンで重要な項目は、硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンである。

ローカルな問題としてフッ化物イオン、亜硝酸イオン、モノカルボン酸、ジカルボン酸あるいは亜硫酸イオン、リン酸イオン、臭化物イオン等も重要になる場合がある

イオンクロマトグラフ (IC)法は原理的には高速液体クロマトグラフ法に分類され、溶離液を移動相に、イオン交換体を固定相とした分離カラム内で試料中のイオン種成分を展開溶離させ、移動相の電解質溶液を低導電率の物質に変換するためにイオン交換膜等の除去システムを用い (サブレッサー方式)、汎用性の高い導電率検出器で測定するのが基本的な構成である。除去システムを使用しない方式 (ノンサブレッサー方式) の装置も市販されている。

IC法による陰イオンの測定では、分離カラムに第4アンモニウム活性サイトを付けたポリマーを、溶離液に適当な濃度の炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶液をそれぞれ用いた場合、20分以内で分析できる。この時、サブレッサー (陽イオン交換膜等) を用いると、溶離液中の陽イオン (ナトリウムイオン) が水素イオンとのイオン交換により除去でき、クロマトのバックグラウンドが低減できるので分析の高感度化をはかれる。

#### 2 試薬

- (1) 純水：蒸留水またはイオン交換水
  - (2) 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム：試薬特級
  - (3) 硫酸：試薬特級
  - (4) 溶離液① (原液：0.4M(mol/L)炭酸ナトリウム/0.4M(mol/L)炭酸水素ナトリウム溶液) (注1)：炭酸ナトリウム 84.79gと炭酸水素ナトリウム 67.24gを2Lの純水に溶かす。
  - (5) 溶離液② (原液：0.18M炭酸ナトリウム/0.17M炭酸水素ナトリウム溶液) (注1)：炭酸ナトリウム 19.60gと炭酸水素ナトリウム 14.28gを1Lの純水に溶かす。
  - (6) 再生液 (原液；①1.5M硫酸または②5M硫酸) (注1)：それぞれ硫酸 80mLまたは 270mLを純水600mLに加えた後、純水で1Lにする。
  - (7) 混合標準原液 (1000mg/L)：  
トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する (表 I-8参照)。
  - (8) 混合標準溶液 ( $\text{SO}_4^{2-}$  : 208 $\mu\text{mol/L}$ 、 $\text{NO}_3^-$  : 161 $\mu\text{mol/L}$ 、 $\text{Cl}^-$  : 282 $\mu\text{mol/L}$ ) :  
混合標準原液を純水で100倍に希釈する。
- (注1) これらの溶液の組成等は使用するイオンクロマトグラフによって異なるため、ここでは①横河アナリティカルシステムズ社製および②ダイオネックス社製イオンクロマトグラフのものを例示した。実際には使用する分析機器で指定されたものを用いる。

#### 3 器具および装置

## イオンクロマトグラフ

### (1) 使用カラム：

陰イオン分離カラム（注2）、陰イオン用サブレッサー（注3）

### (2) 試料導入装置：

試験液20～100 $\mu$ L程度をカラムに全量導入できる構造（ループインジェクター）。  
オートサンプラーを用いると便利である。

### (3) 送液ポンプ：

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。

### (4) 溶離液（①4 mM炭酸ナトリウム/4 mM炭酸水素ナトリウム溶液

または②1.8 mM炭酸ナトリウム/1.7 mM炭酸水素ナトリウム溶液）

（注1）：それぞれの溶離液（原液）40mLを純水で4Lに希釈する。使用時調製する。

### (5) 再生液（①15 mM硫酸または②50 mM硫酸）（注1）：

それぞれ再生液（原液）を純水で100倍に希釈する。使用時調製する。

### (6) 検出器：電気伝導率検出器

（注2）例えば、①ICS-A13、②IonPac AG4A-SC+AS4A-SCがある。（備考1）

（注3）例えば、①HPS-SA-1、②ASRS-1がある。（備考1）

サブレッサー機能のない機種（ノンサブレッサー方式）もある。

（備考1）ここに示す商品は、この手引き書の使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の能力のものを用いてもよい。

## 4 試験操作

### (1) イオンクロマトグラフの分析条件の設定と機器の調整

イオンクロマトグラフの分析条件として、以下の例示は①横河アナリティカルシステムズ社および②ダイオネックス社で使用されたものである。

使用する機種の指示に従って適宜設定する。

使用カラム：陰イオン分離カラム

サブレッサー：強酸陽イオンマイクロメンブランサブレッサー

溶離相：①4 mM炭酸ナトリウム/4 mM炭酸水素ナトリウム溶液

または②1.8mM炭酸ナトリウム/1.8mM炭酸水素ナトリウム

再生液：①15mM硫酸または②50mM硫酸

流量：1 mL/min

試料注入量：20～25 $\mu$ L

検出器：電気伝導率検出器

### (2) 試験液の測定

(a) 新しく溶離液と再生液を調製する。

(b) クロマトグラフを最も高い感度のレンジに設定する。

(c) ポンプを用いてカラムへの溶離液と再生液の注入を開始する。ウォームアップとして少なくとも30分間、装置を作動させる。

(d) 溶離液を流しながら、ループインジェクタを通じて標準試料を注入し分析を開始する。

(e) 同様に降水試料を注入する。

(オートサンプラを用いる時には、オートサンプラに標準試料と降水試料をセットし、スイッチを入れて分析を開始する。前の試料の測定が、インジェクションループなどの汚染により次の試料の測定に影響を及ぼさないことを確かめるため、標準液の測定後、純水を1回以上測定する。)

(f) 得られたクロマトグラム上の測定対象物質のピークのピーク面積またはピーク高さを求め、あらかじめ作成した検量線から降水中の濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ ) を求める。

### (3) 検量線の作成

(a) 2(8)の混合標準溶液の0~20mLを全量フラスコ(200mL)に取り、純水で定容とする。本標準試料は濃度0を含めて少なくとも5つ以上の標準液試料を調製する。毎回の測定の直前に調製する。

(b) 溶離液を流しながら、ループインジェクタを通じて(a)の混合標準試料を注入し分析を開始する。

(c) 得られたクロマトグラム上の測定対象物質のピークのピーク面積またはピーク高さを求め、注入した標準試料の濃度との関係をプロットし検量線を作成する。このとき十分な直線性などを確認する。

### (4) フィールドブランク値の測定

第1節の4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の(d)~(e)の操作を行ってフィールドブランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, . . . , FB-nとして報告する。

### (5) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行って陰イオン濃度を求める。他方は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5%(10-20試料毎に1試料)について、試料の繰り返し測定を実施し報告する(注4)。

### (6) 装置の感度試験

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し、RMの保証値の±15%以内であることを確認する。また、RM測定値をコントロールチャートに描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3 $\sigma$ )以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う(注5)。

(注4) 次式により繰り返し測定 of 2つの分析値の間の標準偏差( $S_1$ )を求め、相対標準偏差が15%より大きい時には、再度分析し、より近いものを採用する。

$$S = \{(X_1 - X_2)^2 / 2\}^{1/2}, \text{ここで } X_1, X_2 \text{ は 1 回目、2 回目の測定値。}$$

(注5) 保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよい。しかし、1日に保持時間が±5%以上変動するなど比較的短い間に変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

## 5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近、 $1\sim 10\mu\text{mol/L}$ ）の標準試料を用いて、4の(2)の操作を行って測定する。5試料以上を測定して求めた標準偏差( $s$ )から次式により、各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を計算する。ただし、ブランク値のあるものではブランク値を測定し、その大きい方の標準偏差を用いて計算する（注6）。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{定量下限値} = 10s (\mu\text{mol/L})$$

（注6）測定対象物質のいずれかの定量下限値が管理目標値（表I-1参照）より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、管理目標値以下になるよう調整する。