

31. イオンクロマトグラフィーによるオンサイト型水質モニターの開発に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 田中一彦

分野 水環境

研究期間 平成 13年度～14年度

研究予算総額 55,888 千円

研究の背景と目的

水質化学計測器製造産業では、種々な環境水や排水・製造工程水中に含まれる種々なイオン性水質汚濁成分のオンサイト(現場)でのモニタリングの重要性に鑑み、現在の公定法が抱えている問題点を踏まえた上で、イオンクロマトグラフィー(IC)の有する多成分同時定量性に着目して、従来から、小型軽量、無(低)公害で実験室用のものと遜色ない性能を有するポータブル型イオンクロマトグラフを用いるオンサイト型水質モニターについて種々検討がなされていたが、この開発の中核となる水素イオンや陰及び陽イオンの同時分離計測を可能にする新規なイオンクロマトグラフィーが未開発であったために、その製品化はなされていない。

そこで、本研究においては、新規な分離機構を用いたICの分離科学に係わる基礎的検討に基づいて、種々な環境水のオンサイトでその水質を評価することができる水質モニターを開発することを目的とする。具体的には、雨水、河川水、土壌水等の環境水や排水処理工程水中に含まれる種々な陰イオン(硫酸、硝酸、塩化物、フッ化物、亜硝酸、リン酸イオン等)、陽イオン(水素、ナトリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムイオン等)、及びカルボン酸等の高速・高精度・高効率な同時分離計測を可能にするイオン排除及び陽イオン交換作用を用いたIC技術を開発し、これを導入してポータブル型イオンクロマトグラフを用いた水質モニタリングシステムを開発製作し、そのシステムの、環境水に対する水質モニタリングにおける有用性を実証する。

研究の成果

本研究では、以下述べるように、これまでに進めてきた、陰イオンと陽イオン及びカルボン酸の高速な同時分離計測を可能にする弱酸性陽イオン交換樹脂を用いるイオン排除型ICの研究、及び、重要な水質指標の一つである水素イオンの陽イオン交換型ICの分離科学に係わる基礎的研究の成果などを、オンサイトで稼働できるポータブルなイオンクロマトグラフ(水質モニター)に導入し、そのシステムの、種々な環境水の水質モニタリングへの応用における有用性を実証した。

1. イオンクロマトグラフィーの分離科学に関する基礎的研究

1.1 イオン排除型 IC の分離科学

種々なイオン種の分離計測を目的としたICにおいては、イオン交換、イオン排除、イオン対(逆相)及び静電作用等を利用した分離法と導電率検出法を組み合わせた方法が用いられている。この中で、イオン排除型ICは、試料イオンの移動相(水系の溶離液)と固定相(イオン交換樹脂)のドナン膜平衡に基づくイオン排除作用を利用して、強電解質のイオン種から弱電解質のイオン種の分離定量を可能にする方法であり、イオン交換型ICと並んで、環境分析、工程分析、臨床分析等、種々な応用分野における有用性が広く公認されている。

しかしながら、このイオン排除型ICは、その開発以来約半世紀を経ているにもかかわらず、イオン交換型ICに比べてその研究報告例は余り多くなかったが、この方法は、溶離液の選択によりイオン交換樹脂の有する多機能な分離機構(イオン交換、サイズ排除、イオン排除、吸着作用等)を同時に発現させることが可能なユニークな分離法であり、現在、この方法の改良による強酸や強塩基のイオン種の分離、高感度な導電率検出を可能

にする新規なイオン交換樹脂や溶離液の開発に係わるイオン排除型ICの分離科学と、その環境への応用等の研究開発が産総研を中心に進められている。そこで、次に、本研究の中で検討した代表的なイオン性水質汚濁成分のICの分離科学に係わる基礎的研究の成果について述べる。

1.2 カルボン酸のイオン排除/吸着型イオンクロマトグラフィー

水質汚濁指標の一つである有機性炭素の主要な構成成分であるカルボン酸のイオン排除型ICによる分離においては、陽イオン交換樹脂のイオン交換基が有するイオン排除作用と、マトリックスが有する吸着作用の複合効果とが利用されているが、得られるクロマトグラムは、一般に、フロンティングを伴う低分解能なものである。これは、カルボン酸、特に疎水性を有するカルボン酸の分離においては、イオン排除作用よりはむしろ吸着作用が支配的なことによるものである。そこで、フロンティングを抑制しつつ高分解能分離を達成するために、強酸あるいは弱酸の溶離液を用いてカルボン酸の解離を抑制しつつイオン排除/吸着分離を行う方法や、マトリックス表面を、親水性を有する糖、糖アルコール及び種々な重合度のポリビニルアルコールを含む水溶離液で修飾することにより、疎水的吸着作用を抑制しつつイオン排除/吸着分離を行う方法、等が開発された。図1は、親水性及び包接作用のある β -シクロデキストリンを含む安息香酸溶離液を用いるイオン排除/吸着型ICによる脂肪族カルボン酸の分離を示している。 β -シクロデキストリンの持つ包接作用を利用して、疎水性を有する安息香酸溶離液の導電率を減少させつつ脂肪族カルボン酸の高分解能分離が達成され、この方法がオンサイト型水質モニターに導入できることを示した。

1.3 陰及び陽イオンの高速イオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー

酸性雨を含む種々な環境水の水質評価を可能にするために、その中に含まれる主要な陰及び陽イオン(水素イオンを除く)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を用いるイオン排除/陽イオン交換型ICを開発した。この方法は、イオン交換樹脂の交換容量と溶離液(親水性のある弱酸の有機酸、あるいは、疎水性のある強酸の有機酸のクラウンエーテル水溶液)の濃度を最適化することにより、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とを、1本の分離カラム内で同時に進行させるもので、本水質モニターの中核となる新規な分離方法である。得られた結果は、図2に示すように、陰及び陽イオンのオンサイトでの高速(~5分/8成分)水質モニタリングを実現する簡便なICシステムであることを示している。

1.4 水素イオンの陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー

水素イオンは、酸性雨を含む種々な環境水の水質評価にとって最も重要な指標であるにも拘わらず、それに対するICでの分離計測法はこれまで未開発であった。そこで、水素イオンが陽イオン交換樹脂にイオン交換的に保持されることに着目して、水素イオンの導電率検出陽イオン交換型ICを開発し、実際に、雨水に適用することを通じてその有用性を実証した。図3は、モノリス型のシリカ-ODSカラムとドデシル硫酸リチウム/クラウンエーテル溶離液を用いる雨水中の水素イオン、並びに、共存する1価及び2価陽イオンが同時に分離できることを示している。この分離機構は、陽イオン性界面活性剤による陽イオン交換作用に基づいており、水素イオンの絶対量が計測でき、従来のガラス電極を用いるpH測定法等の公定法に代わり得る画期的な水質モニタリング法である。

2. ポータブル型イオンクロマトグラフを用いたオンサイト型水質モニターの試作と環境水への応用

種々なイオン性水質汚濁成分の環境への影響評価においては、種々な分離機構に基づいた種々なイオン性、並びに、非イオン性水質汚濁成分のオンサイト同時分離計測を可能にする水質モニターの開発が不可欠である。そこで、種々な分離機構によるイオンクロマトグラフィーを用いた水質モニターのコンセプトを、高速化、

小型・軽量化，同時計測化，オンサイト化，無(低)公害化，情報ネットワーク化，として，これらを満足する陰イオン(硫酸，硝酸，及び，塩化物イオン等)，並びに，陽イオン(水素，ナトリウム，アンモニウム，カリウム，マグネシウム，及び，カルシウムイオン等)の水質モニターを，産学官で共同して試作・開発しその性能評価を行った．その結果，本研究で開発した水質モニタリングのためのイオンクロマトグラフは，写真1に示すように，軽量(約10kg)かつ小型であり，屋内及び屋外での適用を可能にするポータブルなもので，上述の種々な陰イオン，陽イオン，及びカルボン酸のオンサイトでの高速な水質モニタリングを可能にするものである．また，本水質モニターは，得られたデータをインターネットによりネットワーク化するために，ノート型パソコンで，得られたイオンクロマトグラムの信号を，Windows上で処理できるようなインターフェイスを介して，Excelファイルとして目的のサイトへ送信しそこで解析できる性能を備えている．

試作した水質モニターによる陰及び陽イオンのイオンクロマトグラムは，写真2に示すように，極めて希薄で無害な溶離液(約20mMのカルボン酸)を用いるのみで，良好な水質モニタリング結果を提示することができる．多様な環境水(酸性雨，河川水，土壌水，生物学的排水処理工程水等)に適用することができるので，種々なイオン性水質汚濁成分を含む水環境の動態を把握するうえで有効なオンサイト型水質モニタリングシステムである．

研究のまとめ

以上述べたように，イオン性水質汚濁成分のICの分離科学に係わる基礎的研究を進め，その研究成果を踏まえて開発技術の実用化を達成するために実施した，水質モニタリングへの応用に係わる産学官の共同研究の遂行により，以下のような研究成果が得られた．

- (1) 高性能なイオン交換樹脂分離カラムの開発の分野で実績を有する東ソー(株)と，イオンクロマトグラフィーの分離科学とその環境への応用に係わる研究分野で実績を有する産総研とが共同で開発した，新規な弱酸性陽イオン交換樹脂分離カラムと疎水性を有する強酸の有機酸/クラウンエーテル，あるいは，親水性を有する弱酸の有機酸/クラウンエーテルを溶離液として用いて陰及び陽イオンを同時分離計測するためのイオン排除/陽イオン交換型ICは，両者の共有特許(日本国特許:2055752号)に基づいて開発されたものである．これは，陰イオンと陽イオンとを高速(約8成分/4分)かつ高分解能で同時に分離することができる画期的な水質モニタリング法を実現するものであり，当初の目標である1成分/分以内でのオンサイト水質モニタリングを可能にした．
- (2) 産総研が，イオンクロマトグラフィー，特にシリカ-オクタデシルシラン(OOS)分離カラムを用いるイオンクロマトグラフィーによる環境モニタリング法の研究分野で実績を有する，北海道大学大学院地球環境科学研究科と共同して開発した，OOSにより表面修飾されたモノリス構造をもつシリカゲル分離カラムと，ドデシル硫酸/硫酸リチウム/クラウンエーテルを溶離液に用いる陽イオン交換型ICは，1価及び2価陽イオンの分離に加えて，水素イオンのオンサイトでの水質モニタリングを可能にし，種々な環境水への適用においてその有用性を実証した．
- (3) 産総研が，ポータブルな高速液体クロマトグラフの開発で実績を有する旭テクネイオン(株)と共同して試作した，ポータブル型イオンクロマトグラフを用いたオンサイト型水質モニターは，産総研及び北海道大学大学院地球環境科学研究科による各種のICの分離科学に係わる基礎的研究成果が導入されて出来たものであり，それを種々様々な実際環境水に適用することを通じて，そのポテンシャルの高さが実証された．

このように，本研究の中で開発したオンサイト型水質モニターは，上述した水質モニターとして具備すべきコンセプトをほぼ満足するもので，これまでの公定法が抱えていた種々な問題点を解決し，その公定法化に繋がるポテンシャルを有するものと考えている．今後，本水質モニターは，産総研/東ソー(株)の共有特許の実施契約に基づいて，旭テクネイオン(株)から商品化されることになっている．

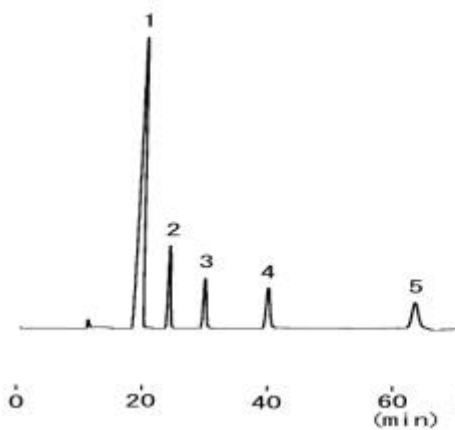


図1 シクロデキストリンの包接作用を利用した弱酸性陽イオン交換樹脂を用いる、イオン排除型 IC による脂肪属カルボン酸類の分離。
1:ギ酸, 2:酢酸, 3:プロピオン酸, 4:酪酸, 5: 吉草酸

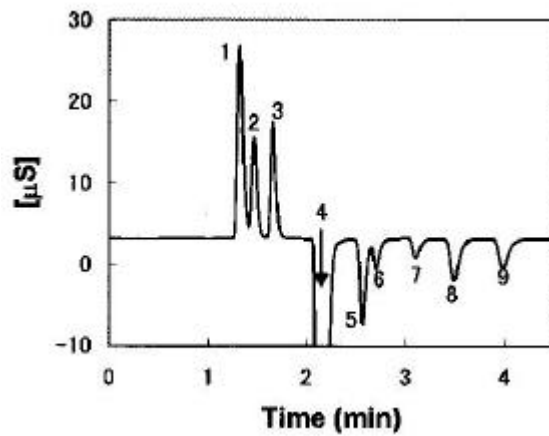


図2 陰イオン及び陽イオンの弱酸性陽イオン交換樹脂を用いる、イオン排除/陽イオン交換型 IC による分離。
1:硫酸イオン, 2:塩化物イオン, 3:硝酸イオン, 4:溶離液ディップ, 5:ナトリウムイオン, 6:アンモニウムイオン, 7:カリウムイオン, 8:マグネシウムイオン, 9:カルシウムイオン

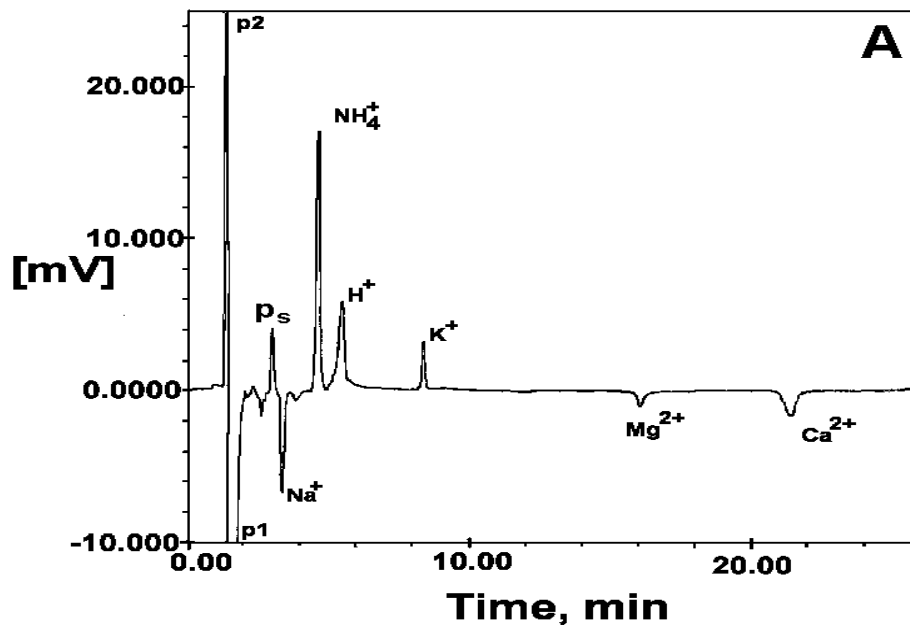


図3 モノリス構造を有するシリカ - ODS カラムを用いる陽イオン交換型 IC による、雨水中の水素イオン及び 1 価, 2 価陽イオンの同時モニタリング。



写真1 ポータブル型イオンクロマトグラフを用いたオンサイト型水質モニターの外観

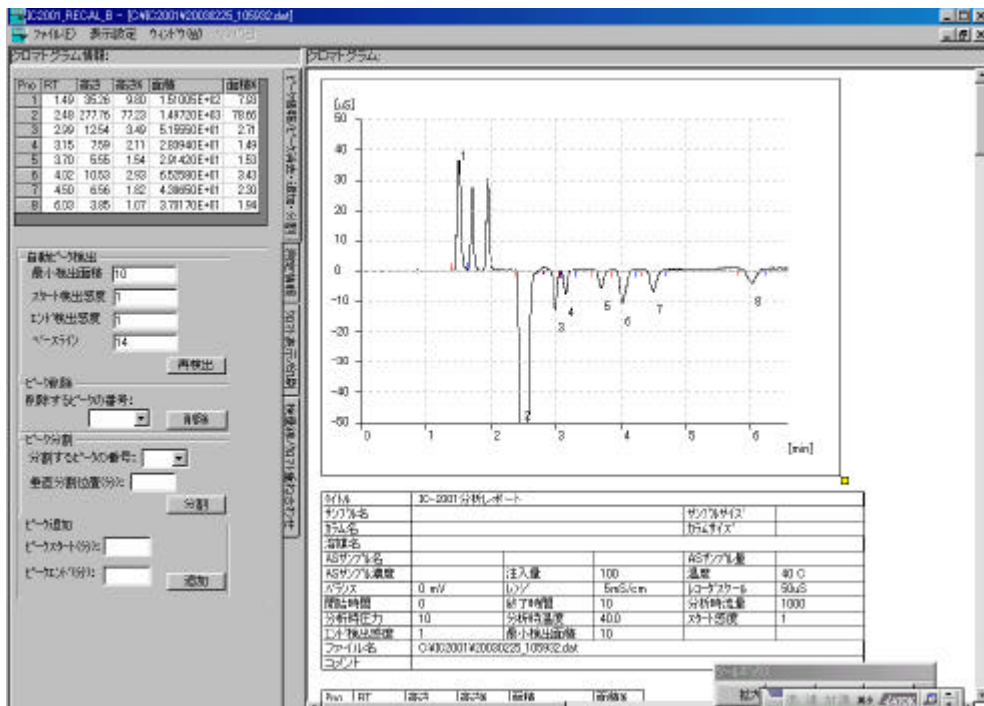


写真2 オンサイト型水質モニターによる陰(正のピーク群)及び陽イオン(負のピーク群)のモニタリング結果
*) 正と負のピークの間大きな負のピークは溶離液ディップである。

研究発表

発表題名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) ・種々な交換容量を有する弱酸性陽イオン交換樹脂を用いる陰及び陽イオンのイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー ・ Ion Chromatographic	工業用水, <u>529</u> , pp.25-31	2002/10	森 勝伸, M.H.I.Helaleh, Q.Xu, 古月文志, 長谷部清, 太田絹子, 佐藤真治, 平野嘉治, 野村浩司, 田中一彦
Determination of Total Acidity in Aqueous Solutions	Analytical Sciences, <u>18</u> , pp.1383-1385	2002/12	W.Hu, K.Hasebe, K.Tanaka
・ Ion-Exclusion Chromatography with Conductimetric Detection of Aliphatic Carboxylic Acids on a Weakly Acidic Cation-Exchange Resin by Elution with Benzoic Acid- - Cyclodextrin	J.Chromatogr.A, <u>997</u> , pp.127-132	2003/05	K.Tanaka, M.Mori, Q.Xu, M.H.I.Helaleh, H.Taoda, K.Hasebe, J.S.Fritz, W.Hu, P.R.Haddad
・ Monolithic octadecylsilyl-silica gel column for the high speed ion chromatographic determination of acidity	J.Chromatogr.A, <u>997</u> , pp.183-190	2003/05	Q.Xu, K.Tanaka, M.Mori, M.H.I.Helaleh, W.Hu, K.Hasebe, H.Taoda
・ High speed simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatography of anions and cations on a weakly acidic cation-exchange resin column	J.Chromatogr.A, <u>997</u> , pp.219-224	2003/05	M.Mori, K.Tanaka, Q.Xu, M.I.H.Helaleh, M.Ikecho, Y.Ogura, S.Sato, W.Hu, K.Hasebe, P.R.Haddad
(招待講演) ・ イオンと酸性雨	日本分析化学会第51年会, (北海道大学)	2002/09/19	田中一彦
・ 地球環境と水質~イオンクロマトグラフィーを用いる水質モニタリング法	人工粘土研究会第59回講演会, (名古屋国際会議場)	2003/07/11	田中 一彦 (以上の他9件)
(口頭発表) ・ Determination of Hydrogen Ion by Ion Chromatography	Separation Sciences 2003, (大田区産業プラザ)	2003/07/23	Q.Xu, K.Tanaka, M.Mori, W.Hu (以上の他24件)
			(以上の他25報)

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号
・ フタル酸水素カリウムをモデル水とした光触媒の水質浄化性能試験	出願手続中			
・ イオン排除分離 - 導電率増大システムによる弱塩基性イオンの高感度計測	出願手続中			
・ イオン排除分離 - UV吸光度増大システムによる弱塩基性イオンの高感度計測	出願手続中			