

イオンクロマトグラフ—紫外検出器を用いた 埋立場浸出水中の硝酸・亜硝酸性窒素の同時定量法

久保倉 宏一¹

Ionchromatograph-UV-Detector Determination Method of Nitric and Nitrate Ion in Leachate

Koichi KUBOKURA

要 旨

塩化物イオン濃度が高い埋立場浸出水中の硝酸・亜硝酸性窒素濃度を、イオンクロマトグラフにより分析すると塩化物イオンが妨害となって、亜硝酸性窒素が定量できなかった。検出器として紫外検出器を用いて埋立場浸出水中の亜硝酸性窒素の測定を試みたが、高濃度塩化物イオンは紫外検出器にもやはり妨害となった。この塩化物イオンの妨害は、電気伝導度検出器用のイオンサプレッサーを紫外検出器の前に配置することで、取り除くことができることが分かった。これにより埋立場浸出水中の硝酸・亜硝酸性窒素濃度を精度よく同時定量することが可能となった。

Key Words : 埋立場 Landfill Site イオンクロマトグラフ Ion Chromatograph
浸出水 Leachate 窒素化合物 Nitrogen compound

I はじめに

近年のごみ処理は焼却処理を押し進めたことにより埋立地に搬入される廃棄物の大半を焼却残渣が占めるようになった。このため埋立場浸出水の水質は、塩濃度が高くなり、有機物濃度や窒素化合物濃度が低下してきている。この浸出水について処理および環境基準監視の両面から硝酸・亜硝酸イオンの測定を実施しているところであるが、埋立場では独自の放流水質計画値を定め、窒素化合物についてもより厳しい計画値を設定するため、生物的脱窒処理も行っている。従って、浸出水および放流水等の窒素化合物を正確に測定することは、浸出水処理施設管理の面から重要である。

環境水中の硝酸・亜硝酸イオンの測定法としては、イオンクロマトグラフ法¹⁾が一般的である。しかし、イオンクロマトグラフ法の一般的検出器である電気伝導度検出器では、硝酸・亜硝酸イオンと同時に塩化物イオンなどの陰イオンが同時に検出されるので、イオン性物質の同時定量に多く用いられる。しかし、塩化物イオン濃度が高い埋立場浸出水では、塩化物イオンが妨害となって亜硝酸性窒素の定量ができない。

塩化物イオンの妨害を受けずにイオンクロマトグラフで亜硝酸性窒素を定量するには、紫外検出器を用いる¹⁾ことも可能である。しかし、この場合でも、高濃度の塩化物イオンは紫外吸収に影響を及ぼし、低濃度の亜硝酸性窒素の定量ができなかった。そこで、イオンクロマトグラフのイオンサプレッサーと紫外検出器の組み合わせに工夫をすることで、精度よく低濃度の亜硝酸性窒素の定量が可能となることが分かったので報告する。

II 材料および方法

1. 試料

市内最終処分場における浸出水および汚水処理場における処理原水・処理水

2. 試薬

1 M炭酸ナトリウム液 :

関東化学 イオンクロマトグラフィー用

1 M炭酸水素ナトリウム液 :

関東化学 イオンクロマトグラフィー用

陰イオン混合標準液 :

和光 イオンクロマトグラフィー用

3. 装置および分析条件

1 福岡市保健環境研究所 廃棄物試験研究センター

ディスポーザブルフィルター

MILLIPORE サンプルレップLCR25-LH 0.5 μm

イオンクロマトグラフ DIONEX DX-100

紫外吸光検出器 日立L4200 UV-VIS

オートサンプラー DIONEX AS1000

データ処理ソフト: SIC480 II データステーション

イオンクロマトグラフ測定条件

カラム : IonPac AS14 (4×250mm)

ガードカラム : IonPac AG14 (4×50mm)

溶離液 :

3.5mM Na₂CO₃ 1.0mM NaHCO₃

流量 : 1.0ml/分

注入量 : 25 μL

検出器 : 電気伝導度 (サブレッサー使用)

: 紫外検出器 (波長220nm)

サブレッサー:

アニオンオートサブレッサー (リサイクルモード)

4. 方法

浸出液などの試料をディスポーザブルフィルターでろ過して懸濁物質を取り除き、その後、蒸留水で10倍に希釈してイオンクロマトグラフ用の試料溶液とした。

III 結果および考察

各種陰イオン混合標準液の電気伝導度検出器によるイオンクロマトグラフィー分析例は図1のとおりである。この条件において、埋立場浸出水の分析を行うと図2のとおりであった。塩化物イオン(以下Cl⁻と記す)濃度が低い試料に対しては亜硝酸および硝酸性窒素(以下それぞれNO₂⁻-NおよびNO₃⁻-Nと記す)濃度はほぼ問題なく定量できたが、Cl⁻濃度が高い試料は図2のようにNO₂⁻-NのピークがCl⁻に吸収されてNO₂⁻濃度の定量ができなかった。

Cl⁻は紫外外部に吸収を持たず、NO₂⁻-NおよびNO₃⁻-Nは紫外外部に吸収を持つため、紫外検出器を利用すればCl⁻の影響を受けずにNO₂⁻-Nを検出可能である。検出器に電気伝導度の代わりに紫外を用いて図1と同じ陰イオン混合標準液を各種濃度で測定した結果を図3に示した。検量線は図4に示したとおりであるが、0.9ngNから25ngNの範囲でよい直線性を示した。電気伝導度の場合の図1と比較すると、Cl⁻のピークを検出せず、NO₂⁻-N、NO₃⁻-NおよびBr⁻のみが選択的に検出された。

この条件で埋立場浸出水を紫外検出器-イオンクロマトグラフにより分析を行うと、図5のとおりとなり、電気伝導度の場合の図2と比較すると、Cl⁻の影響をほとんど受けることなくNO₂⁻-NおよびNO₃⁻-Nを同時に定量可能であること

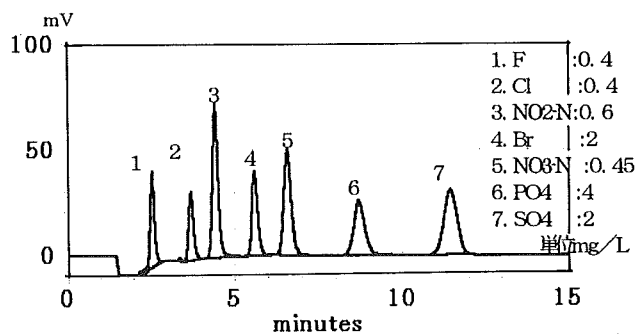


図1 電気伝導度検出器による各種陰イオンのイオンクロマトグラフ

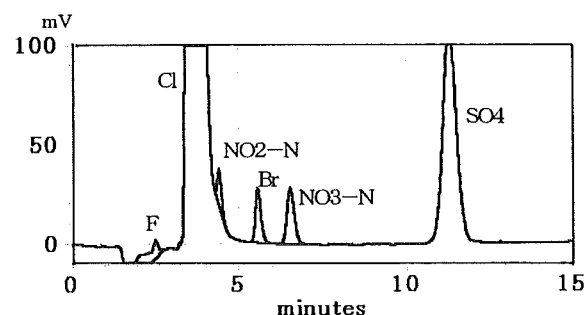


図2 埋立場浸出水の電気伝導度検出器によるイオンクロマトグラフ

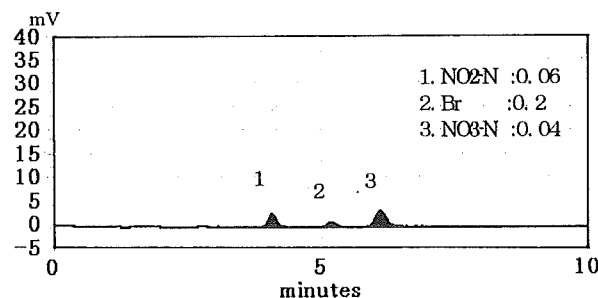
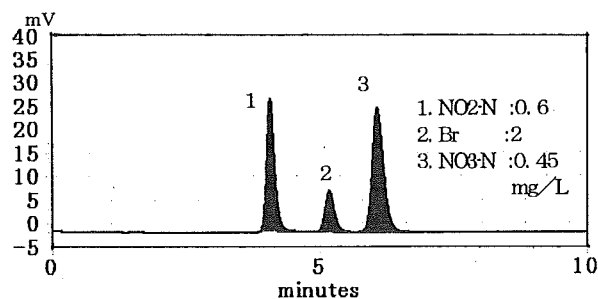


図3 紫外検出器による各種陰イオンのイオンクロマトグラフ

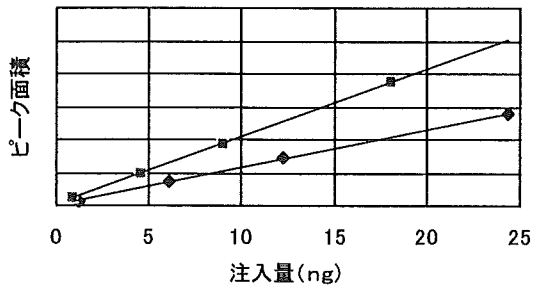


図 4 紫外検出器による硝酸性および亜硝酸性窒素の検量線

が分かった。

しかし、最近の埋立場では主たる埋立物が焼却灰であり、その割合は60%に達している。このため埋立場が無機化し、浸出水中の Cl^- 濃度は上昇している^{2,3)}。平成11年度の中田埋立場浸出水中の Cl^- 濃度は最低1,280~最大11,700mg/Lと10,000mg/Lを越えるような値であった。そこで、 Cl^- 濃度が最大値10,000mg/Lに近い場合に、 NO_2^- -Nおよび NO_3^- -Nの検出状況がどのようになるのか各種濃度にて検討を行った。

イオンクロマト用の試料溶液にはサンプルを10倍希釈したものを供試しているの、 Cl^- 濃度を1,000mg/Lとして、図3と同じように NO_2^- -N、 NO_3^- -Nおよび Br^- を加えて各種標準液を作成した。そのクロマトグラム例を図6に示した。保持時間が1分過ぎのところに大きなピークが現れたが、これは分析カラムに保持されず素通りしてきた、 Cl^- のカウンターイオンであるナトリウムイオンなどの陽イオンに起因するものであると考えられた。また、保持時間4~5分近辺に大きな正負のピークが現れたが、これは Cl^- のピークであると考えられた。 Cl^- は元来紫外吸収を持たないが、1,000mg/Lと高くなると吸光度に影響を与えるのではないかと考えられた。 NO_2^- -Nの濃度が0.1mg/L程度までは、その定量に Cl^- 濃度の影響はほとんどないが、定量下限値近辺の定量には負ピークの影響を受けるため正確な定量が出来なかった。

そこでイオンクロマトグラフの配管経路を図7b)に示すように、カラムの出口にまずイオンサプレッサーを接続し

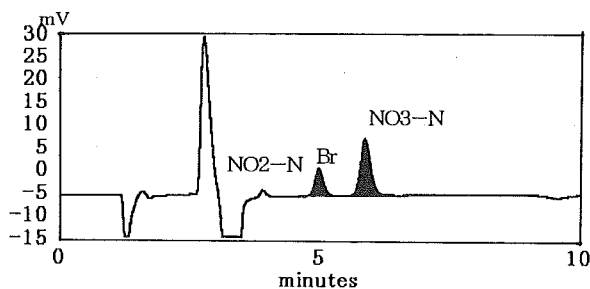


図 5 紫外検出器による浸出液のイオンクロマトグラフ

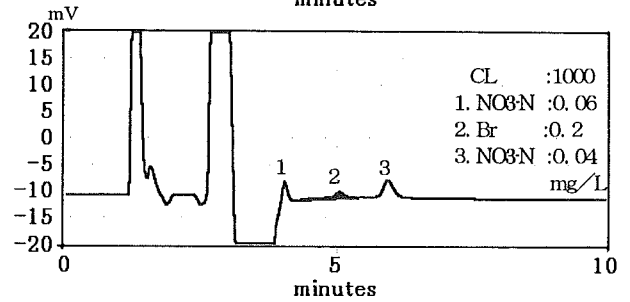
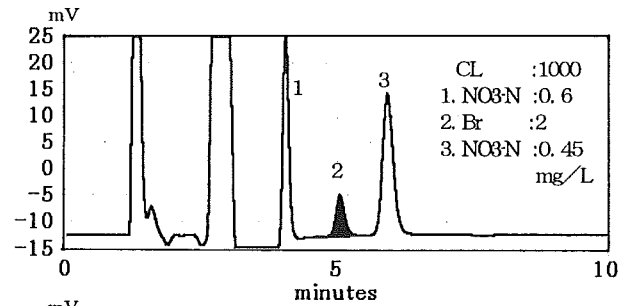


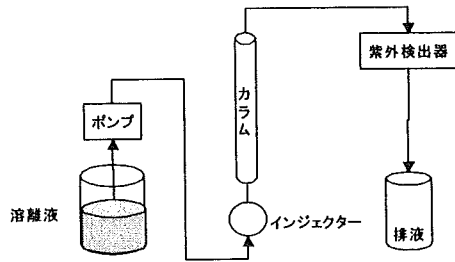
図 6 塩化物イオン濃度1,000mg/Lの時の紫外検出器による各種陰イオンのクロマトグラフ

その後、紫外検出器→電気伝導度検出器→イオンサプレッサー(リサイクルモード)というように接続した。この状態で得られた Cl^- 濃度1,000mg/L含有の NO_2^- -N、 NO_3^- -Nおよび Br^- の各種標準液のクロマトグラムを図8に示した。図6で検出されていた Cl^- の正負の大きなピークが、図8のとおりにほとんど生じなくなり、低濃度の NO_2^- -Nピークが安定して測定可能であった。

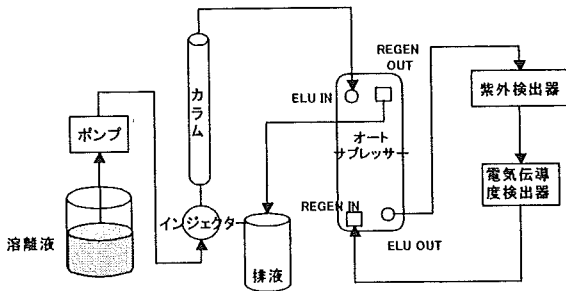
この状態で、実際の浸出液の測定により得られたクロマトグラムを図9に示した。紫外検出器のみで測定した図5と比較すると、妨害ピークが少ない非常に安定したクロマトグラフが得られ、 NO_2^- -Nが Cl^- の妨害なしに定量可能であった。これは、オートサプレッサーの効果によるものであると考えられた。

陰イオン測定用のサプレッサーは陽イオン交換樹脂膜でできているため、図7b)の配管図では紫外検出器に入る前に、溶離液中の Na^+ がイオン交換されて H^+ に変換される。また、サンプル中の高濃度 Cl^- のカウンターイオンである Na^+ や Ca^{2+} も陽イオン交換されて、 H^+ に変換される。しかし、図7a)により測定した場合は、このようなイオン交換が行われぬ。これにより、 Na^+ や Ca^{2+} に起因する、保持時間1.2分近辺のウォーターディップピークが、図9において消失したと考えられた。

また、高濃度 Cl^- に由来する妨害が現れる保持時間帯においても、図7a)の場合は Cl^- と過剰の Na^+ が紫外検出器内には存在するが、図7b)の場合は検出器内におけるイオン組成は、 Cl^- と H^+ の組み合わせとなっている。このイオン組成の違いが、図8や図9において高濃度 Cl^- に由来する正負の逆転ピークを生じさせない原因であると考えられた。



a) 紫外検出器のみを用いた場合



b) オートサプレッサーと紫外検出器を組み合わせた配管図

図 7 浸出水分析用のイオンクロマトグラフ配管図

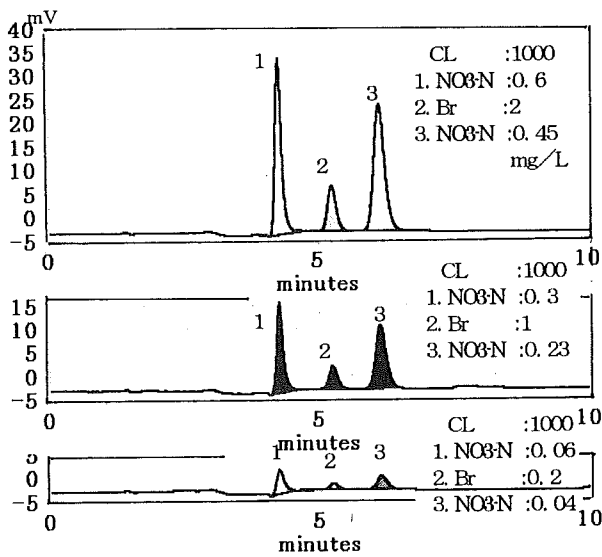


図 8 オートサプレッサーと紫外検出器を組み合わせたときの塩化物イオン濃度1,000mg/L時の硝酸・亜硝酸標準液のイオンクロマトグラフ

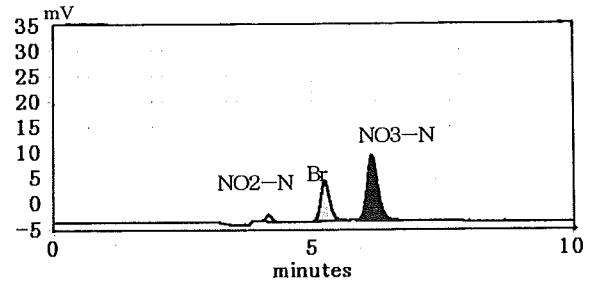


図 9 オートサプレッサーと紫外検出器を組み合わせたときの浸出水のイオンクロマトグラフ

今回、イオンクロマトグラフによる硝酸性及び亜硝酸性窒素の分析を、紫外検出器とイオンサプレッサーと組み合わせて行った。この結果、イオンサプレッサーによって高濃度の塩化物イオンの妨害を除去でき、低濃度の硝酸性及び亜硝酸性窒素の濃度を精度よく定量できることが明らかになった。今後、塩化物イオン濃度が更に高くなっていくと思われる埋立場からの浸出水中の窒素化合物濃度の同時定量に対して、本法は有用な方法であると考えられた。

文 献

- 1) 日本規格協会 JIS K0102, 1993
- 2) 松藤 敏彦: データから見た高塩類問題の原因と将来, 廃棄物学会誌 8(7), 493-499, 1997
- 3) 堀井 安雄 他: 高塩類浸出水の処理技術, 廃棄物学会誌 8(7), 529-539, 1997