

遅延係数に及ぼすトレーサー濃度の影響

広島大学工学部 学生員 〇高杉 卓
正員 山口 登志子
日本下水道事業団 猪木 博雅

1. はじめに

土壌内における汚染物質の挙動予測や流速の測定のためにトレーサーを用いる方法は広く行われているが、トレーサー物質の種類や濃度、pHなどにより、その移動特性は変化する。そのため、トレーサー物質そのものの挙動をまず把握する必要がある。そこで本研究ではイオンの移動特性を明らかにするため、高速液体クロマトグラフ(以下HPLCと略す)用カラムを用い、遅延係数に及ぼす溶質濃度の影響について検討を行った。また陰イオンの濃度と遅延係数の関係をモデル化することを試みた。

2. 実験方法

本研究では実験装置としてHPLCを用いた。カラム(内径4.0.4.6mm、長さ250mm)は充填剤の表面電荷が中性(ColumnN)、正(ColumnP)、負(ColumnM)の3種類を用いた。検出器はUV、RIを用い、非イオン性物質(フェノール、アセトン)、陰イオン物質(NO_3^- 、 NO_2^-)などのリテンションタイム(R_t)を測定し、これをもとに遅延係数(R ; 溶媒の速度と溶質の速度の比を表す係数)を決定した。濃度と遅延係数の関係について、カラム内間隙流速を決定するための標準物質としては重水(D_2O)を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 各溶質濃度におけるリテンションタイムと遅延係数の関係

3種類のカラムでのアセトンおよび NO_3^- の各濃度における R_t および R の関係についての結果を図-1、図-2に示す。重水の R_t は濃度を変えても、ほとんど変化しないので一定として、 R を決定する基準とした。

アセトンでは濃度の増加に伴い R が減少した。フェノールでは濃度が変化してもその R_t 、 R ともに変化しなかった。

NO_3^- 、 NO_2^- では R_t 、 R ともに濃度が減少するに伴いその値が小さくなり、アセトンとは逆の特徴を示している。また表面電荷の種類に関係なくすべての条件で R が1より小さく(つまり D_2O より速く流れている)、濃度の増加に伴い $R=1$ に近づいている。いずれの場合にも正負のカラムにおいて R がほぼ等しく、中性のカラムでの R が正負のカラムでの R に比べてはるかに大きくなった。

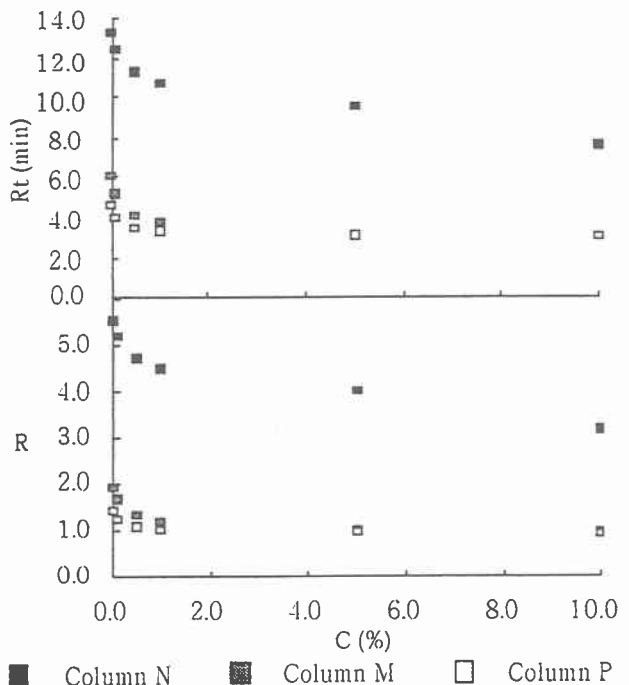


図-1 各溶質濃度におけるリテンションタイムと遅延係数の関係(アセトン)

3. 2 溶質濃度と遅延係数のモデル化

NO_3 の R_t には濃度依存性が確認されたため各溶質濃度を対数として表示してみると、図-3のようなシグモイド型曲線が得られた。

そこで溶質対数濃度と R_t の関係を表現をするモデルとして、次のようなロジスティック型モデル式を考えた。

$$R_{t\text{anion}} = \frac{1}{1 + \alpha e^{-\beta C_L^\gamma}}$$

実際の実験結果にこの式を適合させる際には、各パラメーターのうち A, α は自動的に決定されるので β, C_L^γ を考慮すればよい。

NO_3 の場合にはこの式からカーブフィッティングにより次式が得られた。

$$R_{t\text{anion}} = \frac{1}{1 + 0.82e^{-0.2C_L^{0.43}}} \quad (Q=1.0)$$

ここで C_L : $\log C$ (濃度)

[実験条件; カラム: column N,

流量(Q): 1.0ml/min]

さらに流速を変化させたところ

$$R_{t\text{anion}} = \frac{1}{1 + 0.78e^{-0.095C_L^{0.441}}} \quad (Q=0.5)$$

$$R_{t\text{anion}} = \frac{1}{1 + 0.79e^{-0.093C_L^{0.443}}} \quad (Q=1.5)$$

のような式が得られた。

遅延係数は溶媒の速度と溶質の速度の比を表す係数であり、結果的には NO_3 の R は次のような式で表すことができる。

$$R_{\text{anion}} = \frac{R_{t\text{anion}}}{R_{t\text{D}_2\text{O}}} = \frac{1}{1 + 0.82e^{-0.2C_L^{0.43}}}$$

4. まとめ

- (1) 非イオン性物質では濃度に関係なく遅延係数(R)が一定の場合(フェノール)と濃度の増大とともに R が減少する場合(アセトン)があった。またカラムの表面電荷にかかわらず R は常に1より大であった。
- (2) 陰イオン物質(NO_3 , NO_2 , Cl)では表面電荷にかかわらず R が1より小さく、濃度の増大とともに $R=1$ に近づいた。
- (3) 溶質濃度(NO_3)と遅延係数の相関関係を記述するロジスティック型モデル式を提案した。

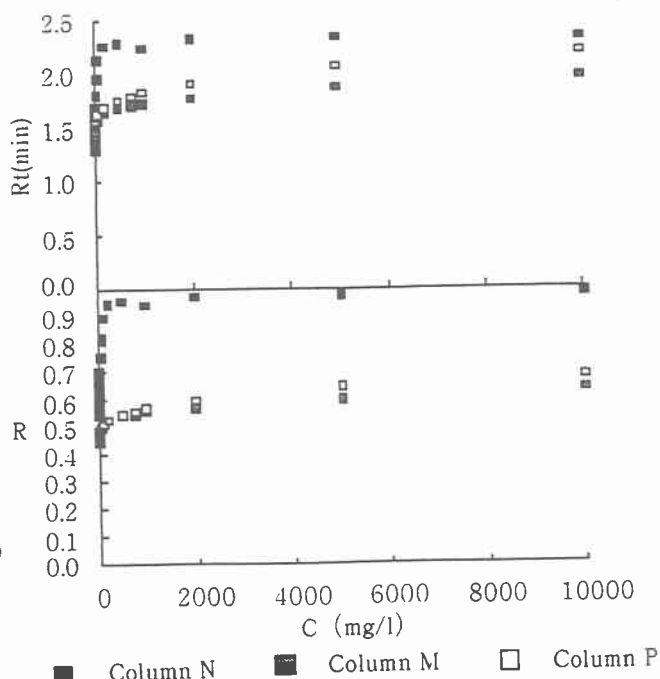


図-2 各溶質濃度におけるリテンションタイムと遅延係数の関係 (NO_3)

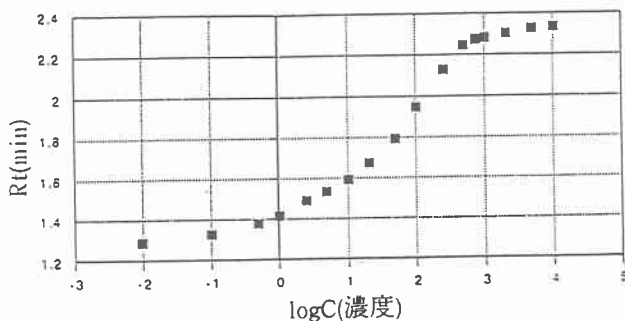


図-3 濃度とリテンションタイムの関係