

SEPARATION REPORT

高性能イオンクロマトグラフィー用カラム TSKgel SuperIC シリーズについて

—— 目 次 ——

	ページ
1. はじめに	1
2. 陰イオン分析用カラム	1
2-1. TSKgel SuperIC-AZ	1
2-1-1. 標準陰イオンの測定例	1
2-1-2. 流速依存性	3
2-1-3. 微量陰イオンの分析	4
2-1-4. 実試料分析例	5
2-2. TSKgel SuperIC-Anion	7
2-2-1. 標準陰イオンのクロマトグラム	7
2-3. TSKgel SuperIC-AP	8
2-3-1. 標準陰イオンのクロマトグラム	8
3. 陽イオン分析用カラム	10
3-1. TSKgel SuperIC-Cation	10
3-1-1. 標準陽イオンのクロマトグラム	10
3-1-2. 溶離液組成の影響 (サプレッサー法)	11
3-1-3. 実試料分析例 (サプレッサー法)	13
3-2. TSKgel SuperIC-CR	13
3-2-1. 標準陽イオンのクロマトグラム	14
3-2-2. 流速依存性	14
3-2-3. 微量 NH ₄ イオンの分析	15
3-2-4. 実試料分析例	17
4. 陰イオン・陽イオン同時分析用カラム	18
4-1. TSKgel SuperIC A/C	18
4-1-1. 標準イオンのクロマトグラム	18
4-1-2. 溶離液組成の影響	19
4-1-3. 応用分析例	21
5. 終わりに	23

1. はじめに

イオンクロマトグラフィー (IC) は、複数の無機イオンを同時にかつ簡便に分離、定量できる分析手法として環境、食品、化学、薬品、鉱業などさまざまな分野で利用されています。用いられる分離モードには、イオン交換クロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィー、イオン対逆相クロマトグラフィーの3種がありますが、分離の調節が容易で、適用できるイオン種が多いことからイオン交換モードが多用されています。検出法としては、電気伝導率の変化を検出する電気伝導度検出器が最も一般的ですが、硝酸イオン、亜硝酸イオン、ヨウ化物イオンなど紫外部に吸収を有するイオンでは、紫外吸収検出器を併用することでイオンの同定が容易になります。電気伝導度検出器では、溶離液の伝導率がバックグラウンドとなります。そのためノンサプレッサーICでは使用できる溶離液に制限がありますが、サプレッサーICではカラムからの溶出液の伝導率を低下させて検出するため、溶離液の制限が緩和されるだけでなく、イオンを高感度に検出することが可能です。TSKgel SuperICシリーズには、サプレッサーIC用、ノンサプレッサーIC用として種々の充てんカラムが揃っています。ここでは、高性能イオンクロマトグラフィー用充てんカラム TSKgel SuperICシリーズの基本的特性、応用例を紹介します。表-1に各充てんカラムの仕様、特性を示します。

2. 陰イオン分析用カラム

2-1. TSKgel SuperIC-AZ

TSKgel SuperIC-AZは、粒子径4 μ mの親水性ポリマーゲルに4級アンモニウム基を導入した充てん剤を用いて

おり、炭酸緩衝液を溶離液とするサプレッサー法陰イオン分析用カラムです。炭酸緩衝液の組成を変えることで種々のイオンの測定に適用できます。また、基材の機械的強度が高く、溶媒変化に対する充てん剤の膨潤収縮が小さいため有機溶媒を添加した溶離液を用いることも可能です。溶離液に有機溶媒を添加することで疎水性が強く保持の大きいイオンの溶出を早めることが可能です。また、実試料測定においてカラムに吸着した汚染物質も有機溶媒を用いた洗浄により除去することが可能です。

2-1-1. 標準陰イオンの測定例

TSKgel SuperIC-AZでは、炭酸緩衝液の組成および有機溶媒の添加により標準陰イオン7種に加えて種々のイオンを良好に分離することができます。代表的な溶離液組成を表-2に、各溶離液による標準陰イオンのクロマトグラムを図-1から図-3に示します。

1) 標準分析条件

標準陰イオン7種を約15 minで分析することが可能です。最も適性範囲が広い標準的な溶離条件です。

2) 精密分析条件

溶出の早いイオン種 (フッ化物イオン、酸化ハロゲン酸イオン、有機酸イオン) の分離を向上させることが可能です。

3) 疎水性陰イオン分析条件

溶出の遅い疎水性イオン (ヨウ化物イオン、チオシアン酸イオン、チオ硫酸イオンなど) を含む陰イオンの測定時に有効な分析条件です。有機溶媒 (23%アセトニトリル) を含む溶離液を使用することで疎水性イオンの溶出が早くなり分析時間の短縮化が図れます。

表1 TSKgel SuperICシリーズの充てん剤の特性

品名	TSKgel SuperIC-AZ	TSKgel SuperIC-Anion	TSKgel SuperIC-AP	TSKgel SuperIC-Cation	TSKgel SuperIC-CR	TSKgel SuperIC-A/C
品番	21444	19673	19840 (15 cm) , 19841 (7.5 cm)	19677	21475	19843
カラムサイズ	4.6 mm I.D.×15 cm (PEEK *1)	4.6 mm I.D.×15 cm (PEEK *1)	4.6 mm I.D.×15 cm (PEEK *1) 4.6 mm I.D.×7.5 cm (PEEK *1)	4.6 mm I.D.×15 cm (PEEK *1)	4.6 mm I.D.×15 cm (PEEK *1)	6.0 mm I.D.×15 cm (SUS316)
基材	親水性ポリマー	ポリスチレン	親水性ポリマー	ポリスチレン	ポリスチレン	親水性ポリマー
粒子径	4 μ m	5 μ m	6 μ m	5 μ m	3 μ m	4 μ m
官能基	4級アンモニウム基	4級アンモニウム基	4級アンモニウム基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基
イオン交換容量	約 30 meq/L	約 12 meq/L	約 30 meq/L	1.0 eq/L 以上	1.0 eq/L 以上	約 0.2 eq/L
対イオン	炭酸イオン	ホウ酸、炭酸イオン	炭酸イオン	水素イオン	水素イオン	水素イオン
出荷溶媒	出荷検定溶媒*2	出荷検定溶媒*2	出荷検定溶媒*2	Acetonitrile	出荷検定溶媒*2	H ₂ O
適用	陰イオン分析	陰イオン分析	陰イオン分析	陽イオン分析	陽イオン分析	陰イオン・陽イオン同時分析

* 1 : カラム部材 : PEEK (SuperIC-A/CはSUS316)

* 2 : 検定溶媒

TSKgel SuperIC-AZ : 1.9 mmol/L 炭酸水素ナトリウム + 3.2 mmol/L 炭酸ナトリウム

TSKgel SuperIC-Anion : 6.0 mmol/L 四ホウ酸ナトリウム + 15 mmol/L ホウ酸 + 0.2 mmol/L 炭酸水素ナトリウム

TSKgel SuperIC-AP : 1.7 mmol/L 炭酸水素ナトリウム + 1.8 mmol/L 炭酸ナトリウム

TSKgel SuperIC-CR : 2.2 mmol/L メタンスルホン酸

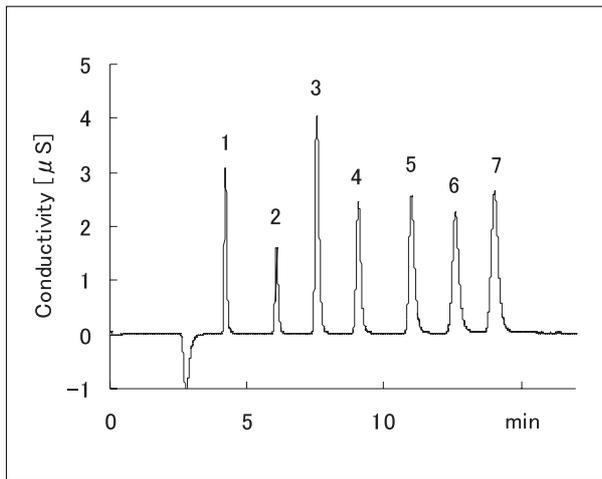


図-1 標準陰イオンのクロマトグラム（標準分析条件）

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (1mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)

注入量：30μL

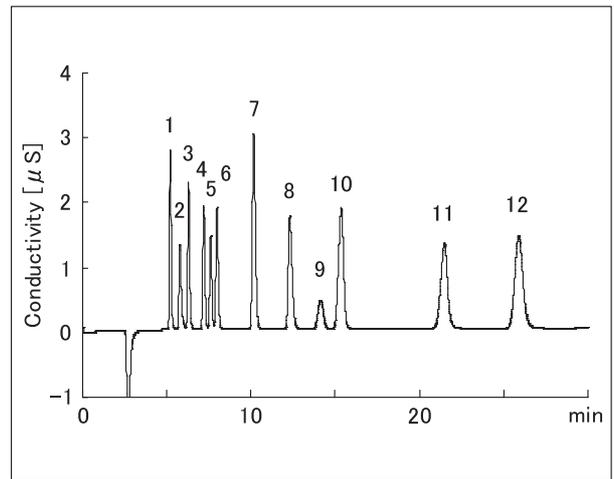


図-2 標準陰イオンのクロマトグラム（精密分析条件）

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：7.5 mmol/L NaHCO₃ + 1.1 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (1mg/L) 2. CH₃CO₂⁻ (10 mg/L)
 3. HCO₂⁻ (3 mg/L) 4. ClO₂⁻ (3 mg/L)
 5. BrO₃⁻ (4 mg/L) 6. Cl⁻ (1 mg/L)
 7. NO₂⁻ (5 mg/L) 8. Br⁻ (5 mg/L)
 9. ClO₃⁻ (2 mg/L) 10. NO₃⁻ (5 mg/L)
 11. HPO₄²⁻ (10 mg/L) 12. SO₄²⁻ (5 mg/L)

注入量：30μL

表2 分析条件一覧（TSKgel SuperIC-AZ）

溶離液	標準 1.9 mmol/L NaHCO ₃ + 3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ 精密 7.5 mmol/L NaHCO ₃ + 1.1 mmol/L Na ₂ CO ₃ 疎水性陰イオン (1.9 mmol/L NaHCO ₃ + 3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃) in H ₂ O / CH ₃ CN = 77/23 (v/v)
流速	標準, 精密 0.8 mL/min 疎水性陰イオン 0.6 mL/min
検出	電気伝導度
カラム温度	40℃
注入量	30μL
サプレッサーゲル	TSKsuppressIC-A

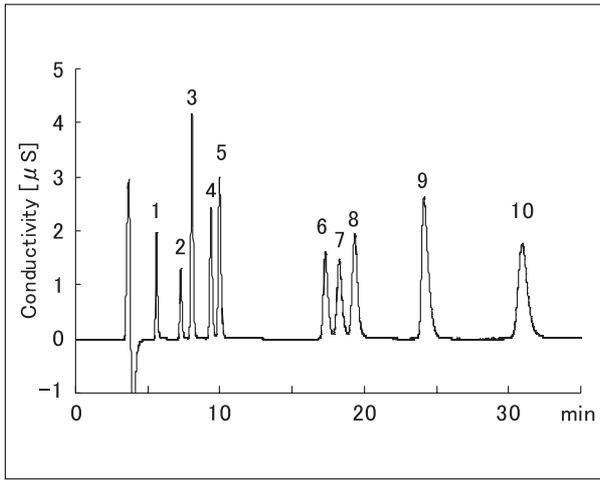


図-3 疎水性陰イオンのクロマトグラム
(疎水性陰イオン分析条件)

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)
 溶離液：(1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃)
 in H₂O / CH₃CN = 77/23 (v/v)

流 速：0.6 mL/min

検 出：電気伝導度

温 度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試 料：1. F⁻ (1mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. I⁻ (10 mg/L)
 7. HPO₄²⁻ (10 mg/L) 8. SO₄²⁻ (5 mg/L)
 9. SCN⁻ (10 mg/L) 10. S₂O₃²⁻ (10 mg/L)

注入量：30μL

2-1-2. 流速依存性

カラムの性能を示す指標の1つに理論段数があります。理論段数は、各種測定パラメータにより変化しますが、なかでも流速に対する依存性が顕著です (van Deemter 式)。図-4 に標準測定条件における硫化物イオンの理論段高さ (HETP) と流速の関係を示します。イオン種により若干挙動が異なりますが、TSKgel SuperIC-AZでは 0.6～0.8 mL/minの流速で最も HETP が小さく (カラム効率がよく)、分離性能に優れる事が分かります。

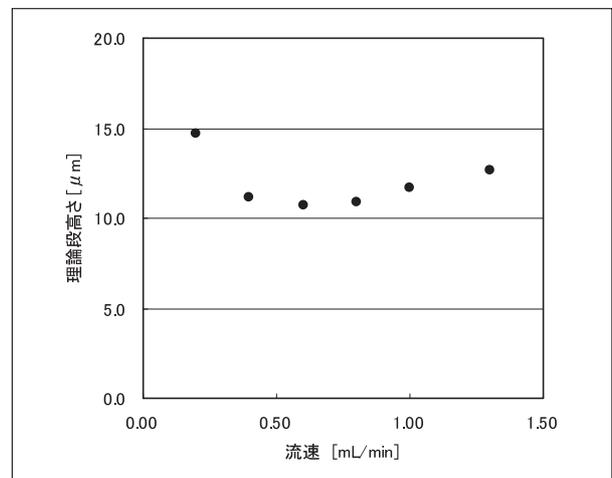


図-4 カラム効率の流速依存性

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)
 溶離液：(1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃)
 in H₂O / CH₃CN = 77/23 (v/v)

流 速：0.2～1.3 mL/min

検 出：電気伝導度

温 度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試 料：SO₄²⁻ (10 mg/L)

注入量：30μL

2-1-3. 微量陰イオンの分析

1) 標準陰イオン7種の微量測定例

異なる試料条件における $\mu\text{g/L}$ レベルの陰イオンを測定したクロマトグラムおよびその測定再現性を図-5 および表-3 に示します。n = 10での相対標準偏差 (R.S.D.) は保持時間で0.2%以下、ピーク面積では10%以下と良好な測定再現性が得られました。

2) 微量NO₂イオンの分析例

陰イオン分析において分離性能と検出感度を評価す

る指標として、過剰の塩化物イオンに近接して溶出する微量亜硝酸 (NO₂) イオンの測定があります。図-6 に塩化物イオン 30 mg/L を含む試料中の亜硝酸イオン実際の濃度 (亜硝酸性窒素 (NO₂-N) として 0.005 mg/L) のクロマトグラムを示します。ピーク面積の測定再現性は相対標準偏差で 4.7% (n = 6) であり、共存する塩化物イオンの影響を受けることなく、微量亜硝酸イオンを再現性よく定量することができます。

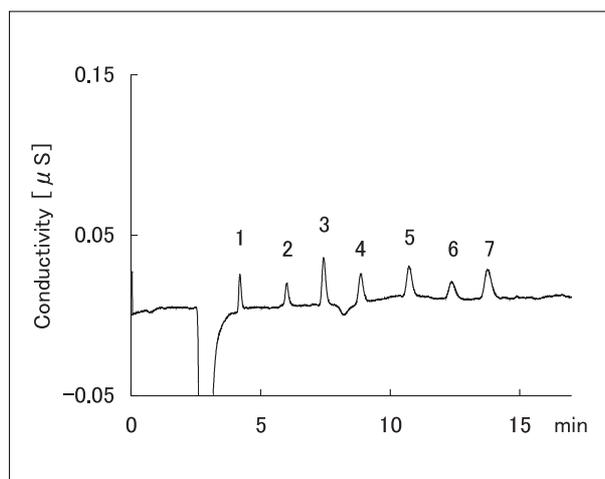


図-5 微量イオンのクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (8 $\mu\text{g/L}$) 2. Cl⁻ (8 $\mu\text{g/L}$)
 3. NO₂⁻ (40 $\mu\text{g/L}$) 4. Br⁻ (40 $\mu\text{g/L}$)
 5. NO₃⁻ (40 $\mu\text{g/L}$) 6. HPO₄²⁻ (80 $\mu\text{g/L}$)
 7. SO₄²⁻ (40 $\mu\text{g/L}$)

注入量：30 μL

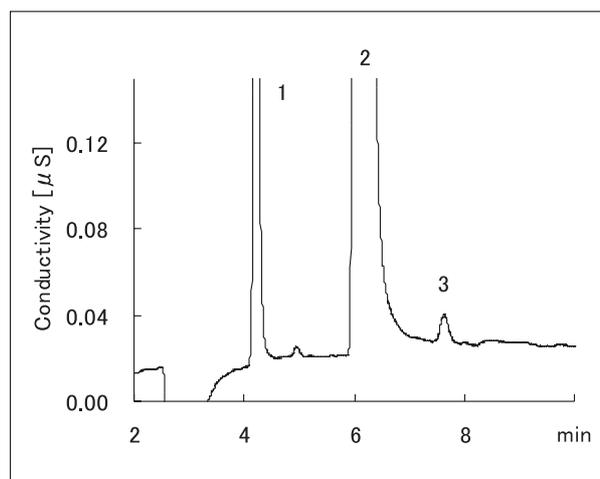


図-6 高濃度Cl中の微量NO₂イオンのクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (0.1mg/L)
 2. Cl⁻ (301mg/L)
 3. NO₂⁻ (0.0051mg/L, NO₂-N)

注入量：30 μL

表3 標準陰イオンの測定再現性

イオン	注入量：30 μL n = 10			注入量：30 μL n = 10			注入量：500 μL n = 10		
	濃度 mg/L	保持時間	R.S.D. (%) ピーク面積	濃度 $\mu\text{g/L}$	保持時間	R.S.D. (%) ピーク面積	濃度 $\mu\text{g/L}$	保持時間	R.S.D. (%) ピーク面積
F ⁻	1	0.08	0.23	8	0.12	4.0	1	0.08	1.1
Cl ⁻	1	0.07	0.27	8	0.07	6.4	1	0.06	9.1
NO ₂ ⁻	5	0.09	0.18	40	0.08	3.6	5	0.09	1.9
Br ⁻	5	0.10	0.18	40	0.11	5.7	5	0.07	2.4
NO ₃ ⁻	5	0.12	0.19	40	0.08	4.0	5	0.09	3.6
PO ₄ ²⁻	10	0.04	0.23	80	0.09	5.7	10	0.08	5.6
SO ₄ ²⁻	5	0.09	0.25	40	0.10	5.5	5	0.10	6.4

2-1-4. 実試料分析例

1) 水道水

標準測定条件で測定した水道水のクロマトグラムを図-7に、その定量結果を表-4に示します。 $\mu\text{g/L}$ レベルの微量フッ化物イオンも良好に定量できています。

さらに、クロマトグラム(図-8)では、ウォーターディップとフッ化物イオンの間に微小な負ピークが確認されました(ピークNo.2)。このピークの溶出液を分取し、プラズマ発光分析(ICP-AES)により定性分析した結果、ケイ素が検出され、ケイ酸イオン(HSiO_3^-)のピークであることがわかりました。ケイ酸イオンのピークは、負ピークとして溶出しますが、濃度とピーク強度の関係(検量線)を確認したところ良好な直線関係があり、水溶液中のケイ酸イオンの測定も可能であることがわかりました。

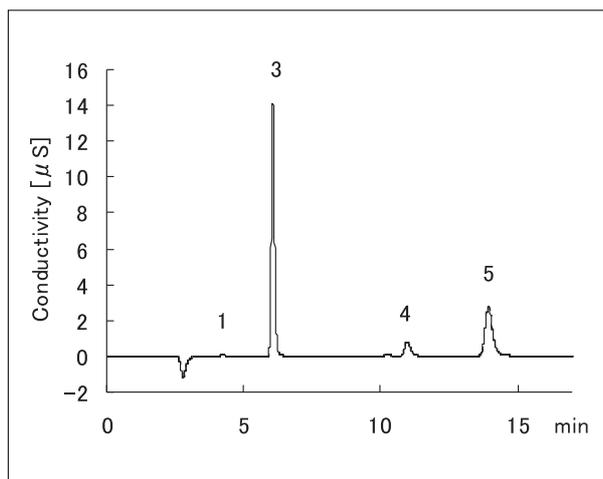


図-7 水道水のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：1.9 mmol/L NaHCO_3 + 3.2 mmol/L Na_2CO_3
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. F^- (0.044 mg/L) 2. HSiO_3^- (5.621mg/L)
 3. Cl^- (7.581 mg/L) 4. NO_3^- (1.661mg/L)
 5. SO_4^{2-} (5.781 mg/L)
 注入量：30 μL

2) 環境試料

環境試料の測定例として、河川水、雨水のクロマトグラムを図-9, 10に示します。

いずれも良好なクロマトグラムが得られ、河川水中の微量リン酸イオン、雨水中の微量有機酸等も定量できています。

3) 燃焼吸収液(元素分析)

ハロゲン硫黄分析に使用される標準試料(S-Benzylthiuronium chloride)を使用し、酸素燃焼フラスコ法で処理した吸収液の分析を行いました。吸収液のクロマトグラムを図-11に示します。塩素、硫黄の定量結果はそれぞれ17.44% (理論値17.49%)、15.86% (理論値15.82%)であり、理論値と良好に一致し、燃焼吸収液のイオン分析にも適していることが確認できました。

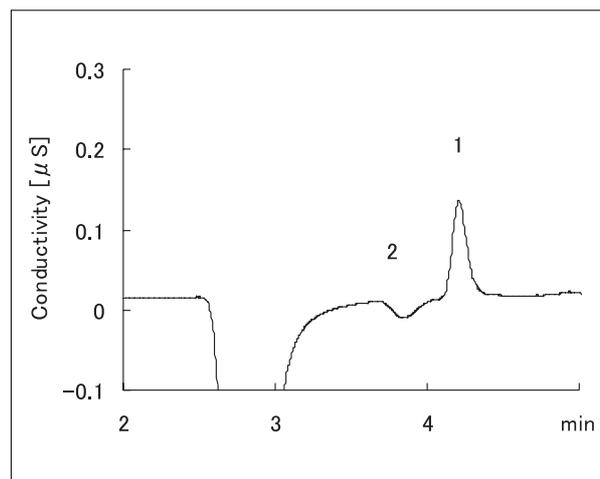


図-8 水道水のクロマトグラム(図7の拡大図)

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：1.9 mmol/L NaHCO_3 + 3.2 mmol/L Na_2CO_3
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. F^- (0.044 mg/L) 2. HSiO_3^- (5.621 mg/L)
 3. Cl^- (7.581 mg/L) 4. NO_3^- (1.661 mg/L)
 5. SO_4^{2-} (5.781 mg/L)
 注入量：30 μL

表4 水道水中の陰イオンの定量結果

Tap water (n = 15)		F^-	HSiO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
濃度	(mg/L)	0.044	5.62	7.58	1.66	5.78
保持時間	R.S.D (%)	0.13	0.13	0.14	0.20	0.09
ピーク面積	R.S.D (%)	1.53	1.47	0.16	0.19	0.17

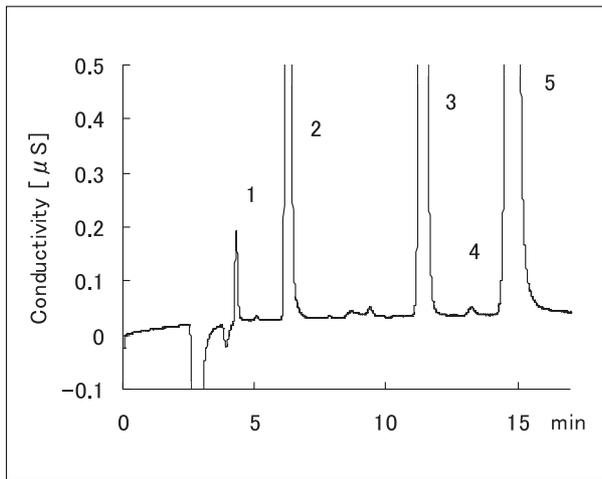


図-9 河川水のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. F⁻ (0.057μg/L) 2. Cl⁻ (6.85 μg/L)
 3. NO₃⁻ (5.28μg/L) 4. HPO₄²⁻ (0.071μg/L)
 5. SO₄²⁻ (11.56μg/L)
 注入量：30μL

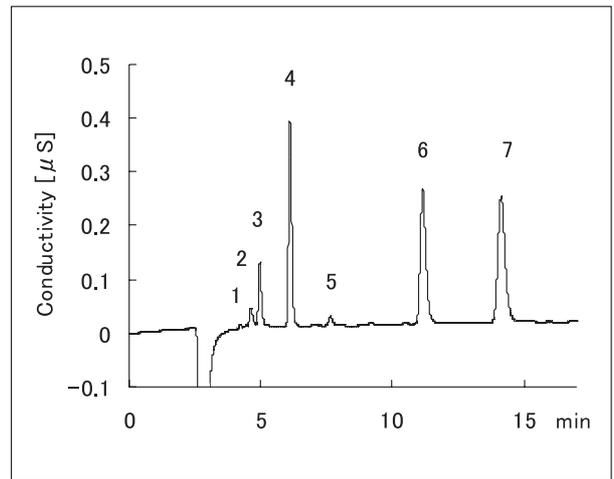


図-10 雨水のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. F⁻ (0.002 mg/L) 2. CH₃CO₂⁻ (0.16 mg/L)
 3. HCO₂⁻ (0.12 mg/L) 4. Cl⁻ (0.25 mg/L)
 5. NO₂⁻ (0.02 mg/L) 6. NO₃⁻ (0.51 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (0.46 mg/L)
 注入量：30μL

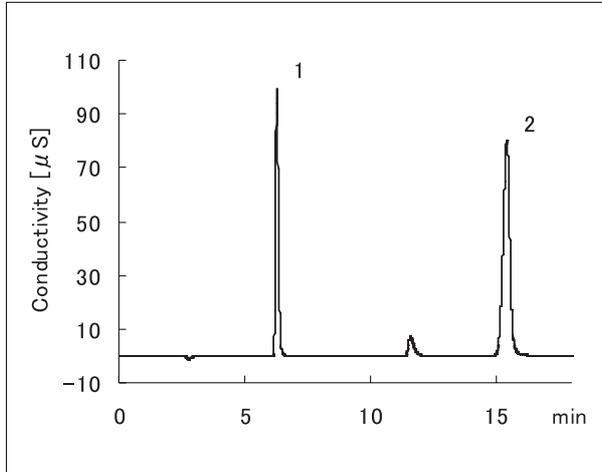


図-11 燃焼吸収液中の陰イオンのクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. Cl⁻ (40.41 mg/L) 2. SO₄²⁻ (110.07 mg/L)
 注入量：30μL

試料の前処理

試料：S-Benzylthiuronium chloride (23.050 mg)
 燃焼方法：酸素フラスコ燃焼法
 吸収液：10 mL (10 mmol/L NaOH + 0.6% H₂O₂)
 吸収液は100 mLへメスアップして使用

2-2. TSKgel SuperIC-Anion

TSKgel SuperIC-Anionは、粒子径 $5\mu\text{m}$ のスチレン系ポリマーゲルに4級アンモニウム基を導入した充てん剤を用いており、ホウ酸系緩衝液のサブレッサー法陰イオン分析用カラムです。主に標準陰イオン7種の高速、高分離を目的としており、約12 minで分析することが可能です。ホウ酸系緩衝液を使用するため炭酸系溶離液に比べ、ウォーターディップの影響が抑えられ、溶出の早いフッ化物イオンの定量性に優れています。

2-2-1. 標準陰イオンのクロマトグラム

代表的な溶離液組成を表-5に示します。

1) 標準分析条件

TSKgel SuperIC-Anionによる標準陰イオン7種のク

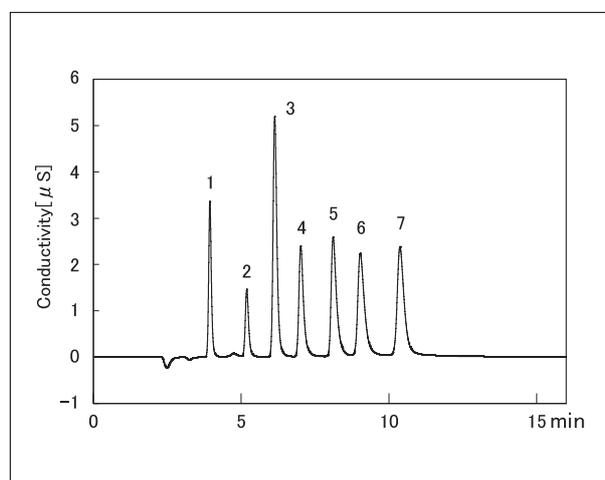


図-12 標準陰イオンのクロマトグラム (CM検出)
カラム：TSKgel SuperIC-Anion (4.6 mmID.×15 cm)
溶離液：6.0 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 15 mmol/L H_3BO_3
+ 0.2 mol/L NaHCO_3

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サブレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F^- (1 mg/L) 2. Cl^- (1 mg/L)
3. NO_2^- (5 mg/L) 4. Br^- (5 mg/L)
5. NO_3^- (5 mg/L) 6. HPO_4^{2-} (10 mg/L)
7. SO_4^{2-} (5 mg/L)

注入量：30 μL

表5 分析条件一覧 (TSKgel SuperIC-Anion)

溶離液	液：6.0 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 15 mmol/L H_3BO_3 + 0.2 mol/L NaHCO_3
流速	速：0.8 mL/min
検出	出：電気伝導度
温度	度：40℃
注入量	量：30 μL
サブレッサーゲル	：TSKsuppressIC-A

ロマトグラムを図-12に示します。溶離液にホウ酸系緩衝液を用いているため、溶離液自身のサブレス後の電気伝導率が炭酸系緩衝液よりも低くなります。このことにより、ウォーターディップが小さくなり溶出の早いフッ化物イオンのベースライン分離が可能です。さらに、炭酸系緩衝液と比較して紫外光の透過率が高いため、紫外線吸収のあるイオン種(3種)を高感度に検出できます。標準陰イオン7種の紫外吸収検出器(波長210 nm)によるクロマトグラムを図-13に示します。紫外吸収検出器を電気伝導度検出器と併用する場合には、セルの耐圧を考慮し、カラム(サブレッサー)、紫外吸収検出器、電気伝導度検出器の順に接続します。

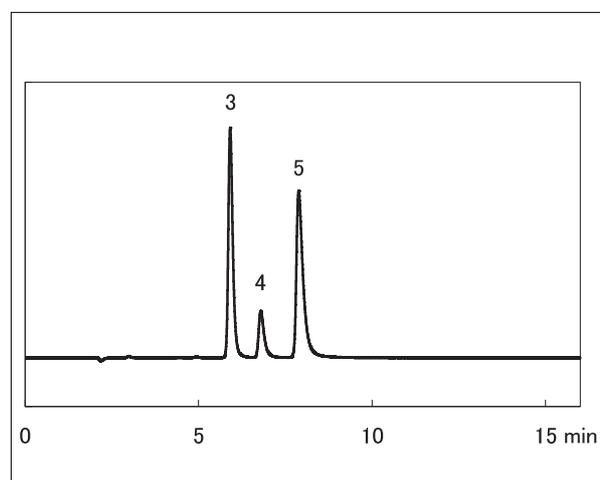


図-13 標準陰イオンのクロマトグラム (UV検出)
検出：UV 210 nm、他の条件は図-12と同一

2-3. TSKgel SuperIC-AP

TSKgel SuperIC-APは、粒子径 $6\mu\text{m}$ の親水性ポリマーゲルに4級アンモニウム基を導入した充てん剤を用いたカラムで、炭酸緩衝液を用いたサプレッサー法陰イオン分析および、グルコン酸緩衝液を用いたノンサプレッサー法陰イオン分析が可能です。15 cmと7.5 cmの2種類のカラム長さが準備されており、測定対象成分、分析時間に合わせて選択することが可能です。

2-3-1. 標準陰イオンのクロマトグラム

1) 標準分析条件 (サプレッサー法)

TSKgel SuperIC-APのカラム長さ15 cmおよび7.5 cmを用いた標準陰イオン7種のクロマトグラムを図-

14、図-15に示します。夾雑成分が多く高い分離能が必要な試料にはカラム長さ15 cmを用い、成分が比較的単純な試料ではカラム長さ7.5 cmを用います。

2) 標準分析条件 (ノンサプレッサー法)

TSKgel SuperIC-APは、炭酸系緩衝液を用いたサプレッサー法に加えてグルコン酸緩衝液を用いたノンサプレッサー法陰イオン分析が可能です。標準陰イオン7種のクロマトグラムを図-16、図-17に示します。測定対象成分の濃度が高い場合 (高感度測定を必要としない場合)、ノンサプレッサー法を用いることでランニングコストを抑えることができます。

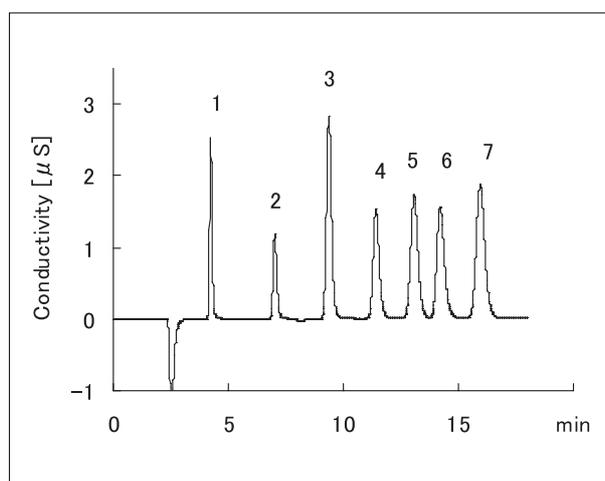


図-14 標準陰イオンのクロマトグラム
(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-AP (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.1 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
7. SO₄²⁻ (5 mg/L)

注入量：30 μ L

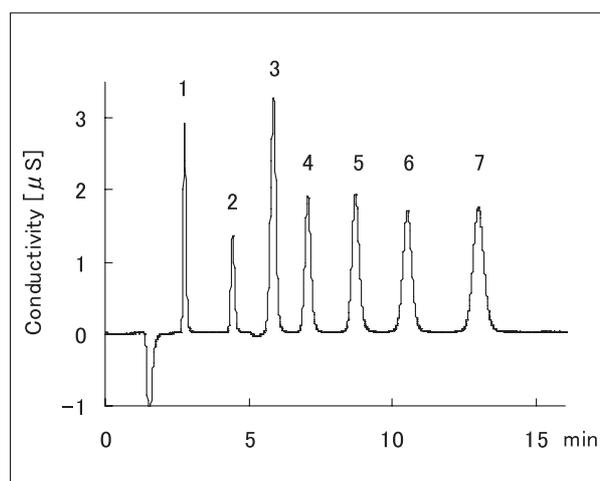


図-15 標準陰イオンのクロマトグラム
(迅速分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-AP (4.6 mmID.×7.5 cm)

溶離液：3.4 mmol/L NaHCO₃ + 1.7 mmol/L Na₂CO₃

流速：0.8 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A

システム：IC-2001

試料：1. F⁻ (1mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
7. SO₄²⁻ (5 mg/L)

注入量：30 μ L

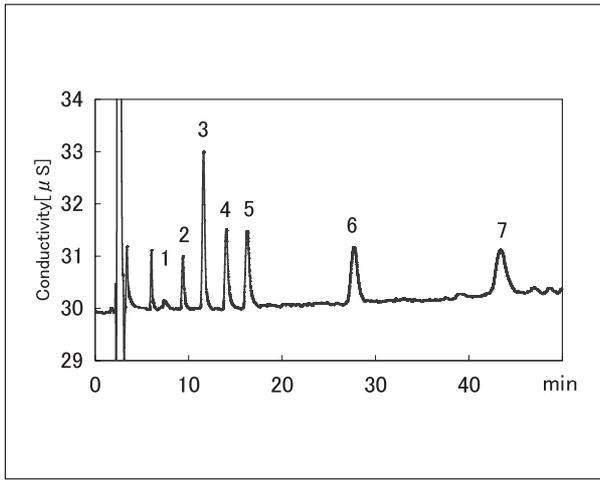


図-16 標準陰イオンのクロマトグラム
(ノンサプレッサー法：CM検出)

カラム：TSKgel SuperIC-AP (4.6 mmID. × 15 cm)
 溶離液：1.3 mmol/L グルコン酸カリウム+1.3 mmol/L
 ホウ砂+30 mmol/L ホウ酸+10%アセトニトリ
 ル+0.5%グリセリン

流 速：1.0 mL/min

検 出：CM

温 度：40℃

システム：IC-2001

試 料：1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO²⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)

注入量：30 μL

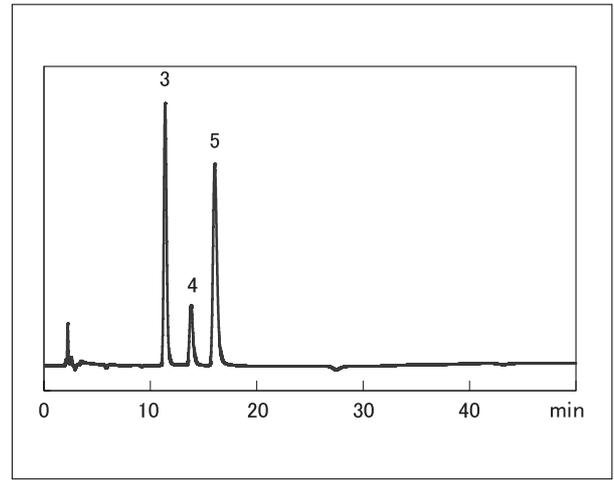


図-17 標準陰イオンのクロマトグラム
(ノンサプレッサー法：UV検出)

検 出：UV210 nm

他の条件は図-16と同一

3. 陽イオン分析用カラム

3-1. TSKgel SuperIC-Cation

TSKgel SuperIC-Cationは、粒子径 $5\mu\text{m}$ のステレン系ゲルにカルボキシル基を導入した充てん剤を用いたカラムで、メタンサルホン酸系溶離液のサプレッサー法陽イオン分析、および硝酸系溶離液のノンサプレッサー法陽イオン分析が可能です。1価、2価の標準陽イオン6種を約10 minで迅速に分析することができます。

3-1-1. 標準陽イオンのクロマトグラム

標準分析条件 (サプレッサー法 ノンサプレッサー法)

TSKgel SuperIC-Cationによる標準陽イオン6種のクロ

マトグラムを図-18に示します。上段のクロマトグラムがノンサプレッサー法、下段がサプレッサー法です。いずれのクロマトグラムも一価、二価のカチオンが短時間で溶出しています。サプレッサー法によるクロマトグラム (図-18下段) ではノンサプレッサー法 (図-18上段) に比べウォーターディップおよび6分付近に溶出するシステムピークが小さくなっています。サプレッサー法では、ノンサプレッサー法に比べて若干ピーク高さが小さくなっています。しかしながら、ベースラインの比較 (図-19) で示したように、ノイズレベルが大きく低下しますので、結果として検出感度は向上します。

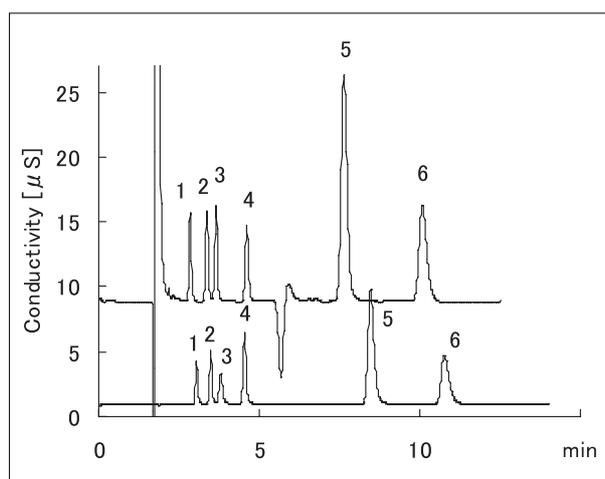


図-18 標準陽イオンのクロマトグラム

上段クロマトグラム：ノンサプレッサー法

下段クロマトグラム：サプレッサー法

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.5 mmol/L メタンサルホン酸+0.5 mmol/L
ヒスチジン (サプレッサー法)

2.5 mmol/L HNO₃+0.5 mmol/L ヒスチジン (ノンサプレッサー法)

流速：1.0 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C(サプレッサー法)

システム：IC-2001

試料：1. Li⁺ (0.5 mg/L) 2. Na⁺ (2 mg/L)
3. NH₄⁺ (2 mg/L) 4. K⁺ (5 mg/L)
5. Mg²⁺ (5 mg/L) 6. Ca²⁺ (5 mg/L)

注入量：30μL

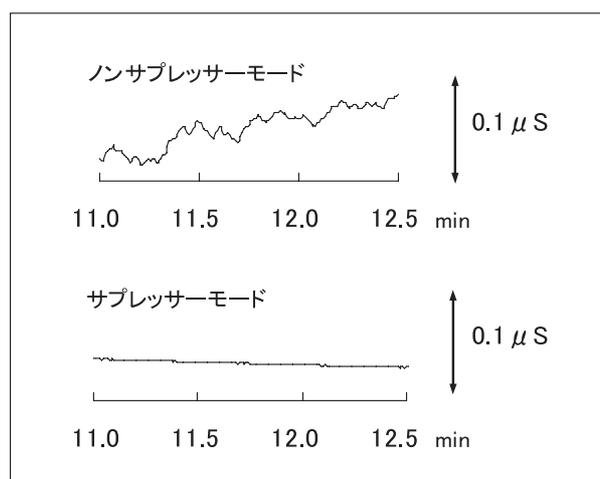


図-19 ベースラインの比較

上段：ノンサプレッサー法

下段：サプレッサー法

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.5 mmol/L メタンサルホン酸+0.5 mmol/L
ヒスチジン (サプレッサー法)

2.5 mmol/L HNO₃+0.5 mmol/L ヒスチジン (ノンサプレッサー法)

流速：1.0 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C(サプレッサー法)

システム：IC-2001

3-1-2. 溶離液組成の影響（サプレッサー法）

1) ヒスチジンの添加効果について

陽イオン交換カラムにより1価・2価陽イオンを同時に分析する際は、価数により溶出位置が大きく異なることからキレート剤を添加した溶離液を使用し、陽イオンの溶出位置を制御する方法が報告されています。種々のキレート剤の添加を検討した結果、TSKgel SuperIC-Cationの溶離液には、キレート剤としてヒスチジンを添加することが有効でした。また、キレート剤の添加はピーク形状にも影響します。ヒスチジンを添加しない場合、Mg、Caイオンは顕著にテーリングし、理論段数の低下が大きくなりますが、ヒスチジンの添加によりピーク形状は大幅に改善されます。しかしながら、キレート剤等を添加した溶離液を使用すると、これに由来したシステムピークが発生します。ヒスチジンを添加した溶離液の場合、システムピークはKイオンとMgイオンの間に溶出しますが、標準陽イオン6種の測定の妨害にはなりません。

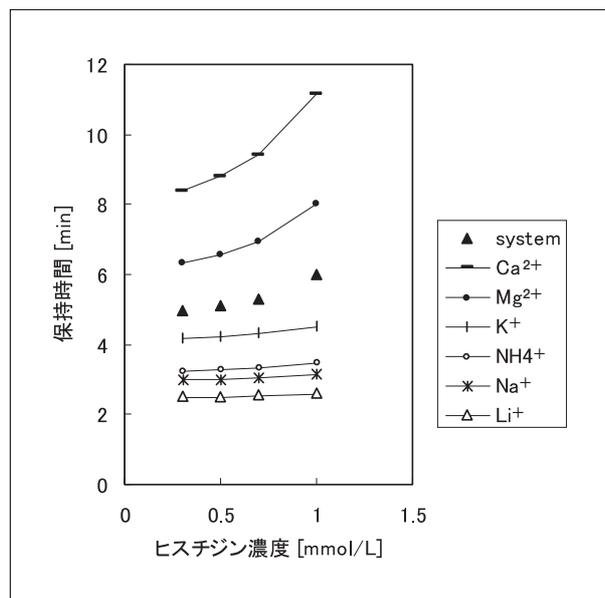


図-20 溶離液中のヒスチジン濃度の保持時間への影響
 カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmID.×15 cm)
 溶離液：2.5 mmol/L HNO₃ + 0.3～1.0 mmol/L ヒスチジン
 流速：1.0 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C
 システム：IC-2001
 試料：1. Li⁺ (0.5 mg/L) 2. Na⁺ (2 mg/L)
 3. NH₄⁺ (2 mg/L) 4. K⁺ (5 mg/L)
 5. Mg²⁺ (5 mg/L) 6. Ca²⁺ (5 mg/L)
 注入量：30μL

2) 酸、ヒスチジン濃度の影響

メタンカルボン酸濃度、ヒスチジン濃度と各陽イオンの保持時間、ピーク形状（非対称係数）の変化を図-20～23に示します。

酸濃度一定の場合（図20, 22）、ヒスチジン濃度を上げると各陽イオンの溶出が遅れ、2価陽イオンの非対称係数は小さくなります。ヒスチジン濃度一定の場合（図21, 23）、酸濃度を上げると各陽イオンの溶出が早くなり、2価陽イオンの非対称係数が小さくなります。陽イオンを良好なピーク形状で高速に分析するためには、酸濃度、ヒスチジン濃度ともに上げることが有効ですが、KイオンとMgイオンの間に溶出するシステムピークの影響も大きくなるので注意が必要です。TSKgel SuperIC-Cationでは、各陽イオンの分離、システムピークの影響を考慮し、標準溶液を決定しています。

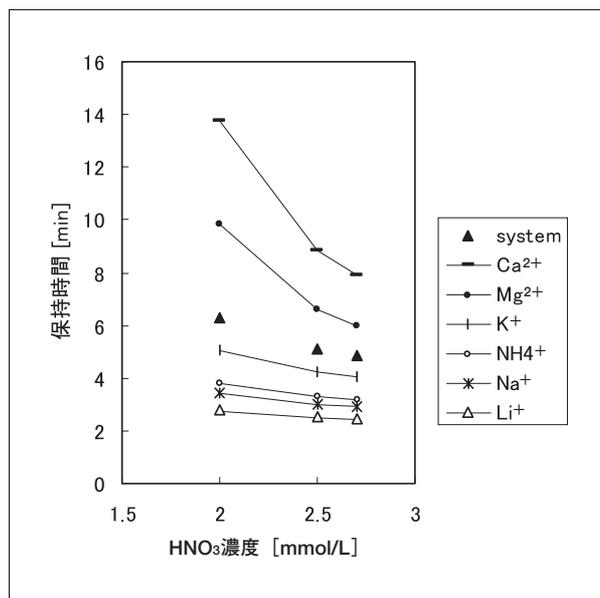


図-21 溶離液中の硝酸濃度の保持時間への影響
 カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmID.×15 cm)
 溶離液：2.0～2.7 mmol/L HNO₃ + 0.5 mmol/L ヒスチジン
 流速：1.0 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C
 システム：IC-2001
 試料：1. Li⁺ (0.5 mg/L) 2. Na⁺ (2 mg/L)
 3. NH₄⁺ (2 mg/L) 4. K⁺ (5 mg/L)
 5. Mg²⁺ (5 mg/L) 6. Ca²⁺ (5 mg/L)
 注入量：30μL

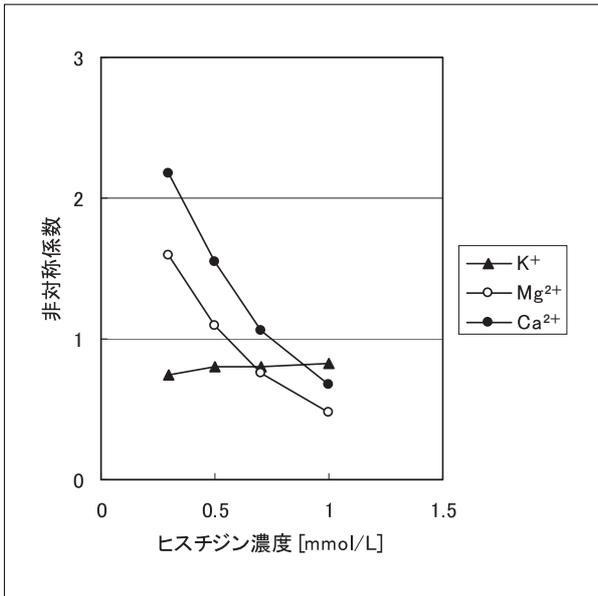


図-22 溶離液中のヒスチジン濃度の非対称係数への影響

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：2.5 mmol/L HNO₃ + 0.3 ~ 1.0 mmol/L ヒスチジン
 流速：1.0 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C
 システム：IC-2001
 試料：1. K⁺ (5 mg/L) 2. Mg²⁺ (5 mg/L)
 3. Ca²⁺ (5 mg/L)
 注入量：30μL

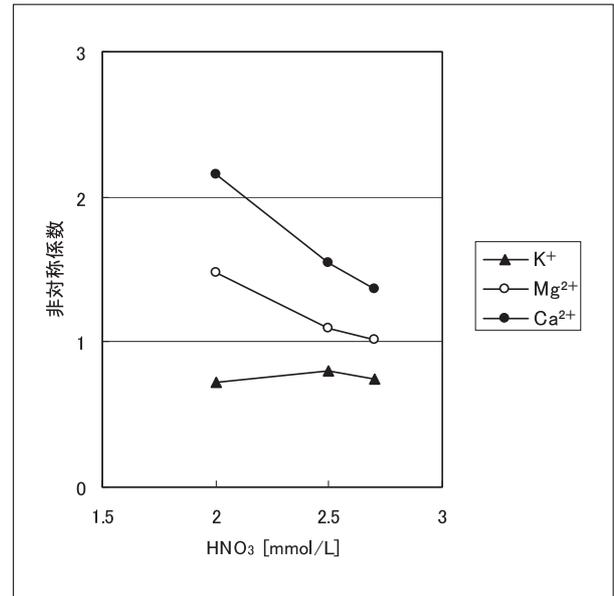


図-23 溶離液中の硝酸濃度の非対称係数への影響

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：2.5 mmol/L HNO₃ + 0.3 ~ 1.0 mmol/L ヒスチジン
 流速：1.0 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C
 システム：IC-2001
 試料：1. K⁺ (5 mg/L) 2. Mg²⁺ (5 mg/L)
 3. Ca²⁺ (5 mg/L)
 注入量：30μL

3-1-3. 実試料分析例（サプレッサー法）

実試料の測定例として、水道水、河川水中の陽イオン測定結果を図-24、25に示します。

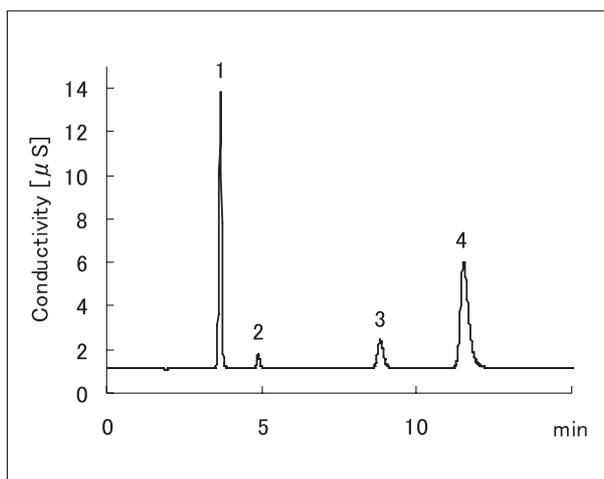


図-24 水道水のクロマトグラム
(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.5 mmol/L メタンサルホン酸+

0.5 mmol/L ヒスチジン

流 速：1.0 mL/min

検 出：電気伝導度

温 度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試 料：1. Na⁺ (4.7 mg/L) 2. K⁺ (0.76 mg/L)

3. Mg²⁺ (0.89 mg/L)

6. Ca²⁺ (6.0 mg/L)

注入量：30 μL

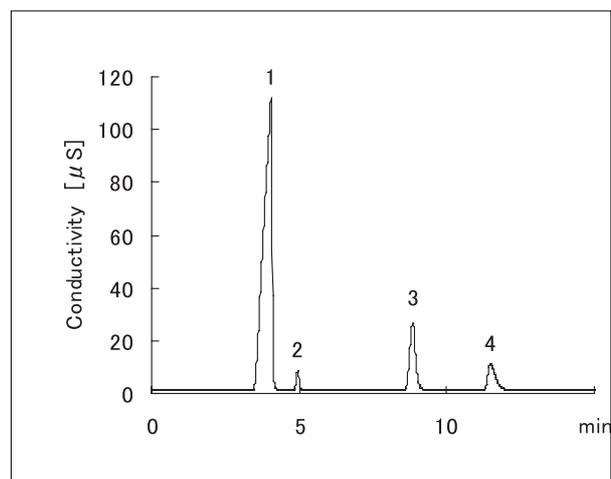


図-25 河川水のクロマトグラム
(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-Cation (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.5 mmol/L メタンサルホン酸+

0.5 mmol/L ヒスチジン

流 速：1.0 mL/min

検 出：電気伝導度

温 度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試 料：1. Na⁺ (110mg/L) 2. K⁺ (5.6 mg/L)

3. Mg²⁺ (11.5 mg/L)

6. Ca²⁺ (11.7 mg/L)

注入量：30 μL

3-2. TSKgel SuperIC-CR

TSKgel SuperIC-CRは、粒子径 $3\mu\text{m}$ のスチレン系ゲルにカルボキシル基を導入した充てん剤を用いたカラムで、メタンスルホン酸系溶離液のサプレッサー法陽イオン分析が可能です。特にNaイオンと NH_4 イオンの分離に優れており、TSKgel SuperIC-Cationでは困難な過剰Naイオン存在下の微量 NH_4 イオンの測定が可能です。

3-2-1. 標準陽イオンのクロマトグラム

TSKgel SuperIC-CRによる標準陽イオン6種のクロマトグラムを図-26に示します。Naイオンと NH_4 イオンの分離改善のため、溶離液には18-クラウン-6-エーテルを含む溶離液を使用します。クラウンエーテルの影響で NH_4 イオンとKイオンの溶出が遅れ、KイオンはCaイオンの後に溶出しています。ヒスチジンはSuperIC-Cationの場合と同様、2価陽イオンのピーク形状改善を目的に添加しています。

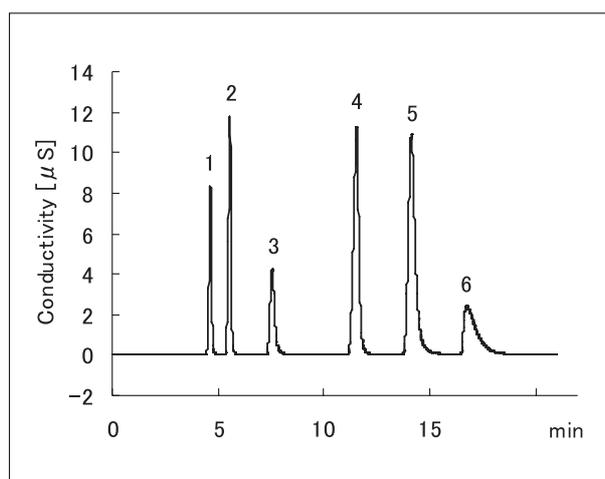


図-26 標準陽イオンのクロマトグラム
(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸＋
1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：1. Li^+ (1 mg/L) 2. Na^+ (5 mg/L)
3. NH_4^+ (5 mg/L) 4. Mg^{2+} (5 mg/L)
5. Ca^{2+} (10 mg/L) 6. K^+ (10 mg/L)

注入量：30 μL

3-2-2. 流速依存性

図-27に標準測定条件におけるNaイオンの理論段高さ
と流速の関係を示します。TSKgel SuperIC-CRは0.4～
0.7 mL/minの流速域で最も高い分離性能を示しますが、
分析時間を考慮し0.7 mL/minを推奨流速としています。

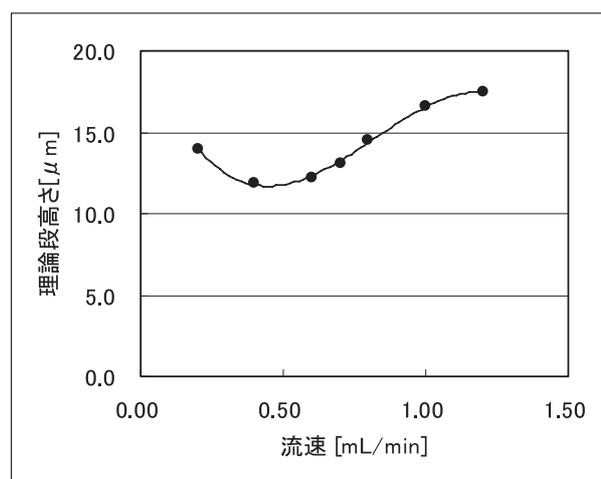


図-27 カラム効率の流速依存性

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸＋
1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.2～1.2 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料： Na^+ (5 mg/L)

注入量：30 μL

3-2-3. 微量NH₄イオンの分析

1) Naイオン(30 mg/L)共存下でのNH₄イオンの定量性

図-28にはNaイオン(30 mg/L)の有無におけるクロマトグラムの比較、図-29にはその検量線を示します。NH₄イオンはNaイオンからかなり離れて溶出していますので、低濃度域から高濃度域までピーク形状、検量線に異常はみられませんでした。

2) 測定再現性

Naイオン(30 mg/L)共存下でのNH₄イオン(アンモニア性窒素：NH₄-Nとして0.02 mg/L)の測定再現性を評価しました。図-30にはそのクロマトグラムを示しますが、ピーク面積のR.S.Dは3.0%であり、良好な再現性で微量NH₄イオンを定量できることがわかります。

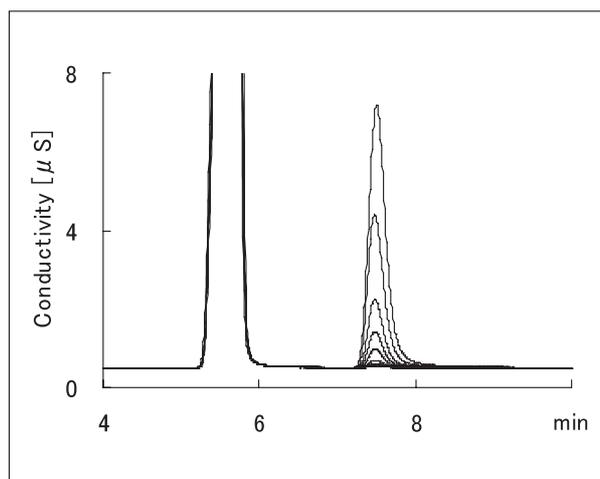
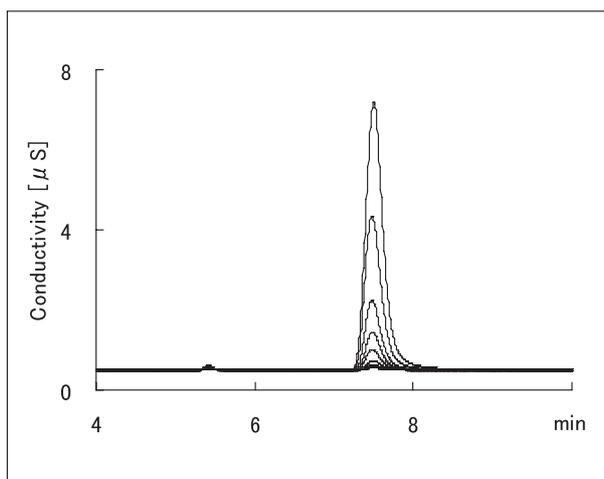


図-28 高濃度Naイオン共存下でのNH₄イオンのクロマトグラム

左図：Naイオンなし

右図：Naイオン 30 mg/L共存下

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmID.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンサルホン酸+1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：NH₄⁺ (0.03～10.0 mg/L)

注入量：30μL

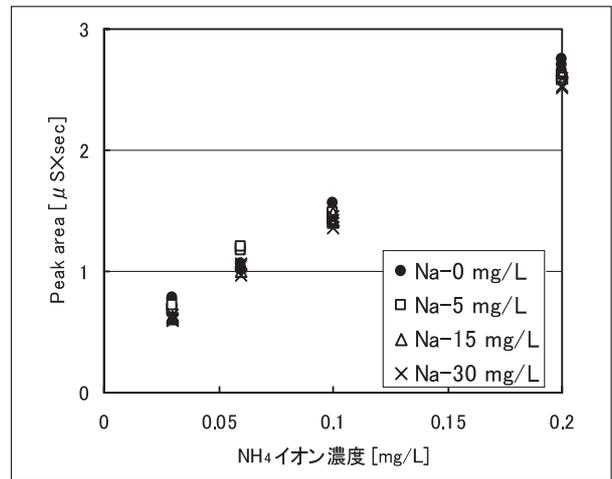
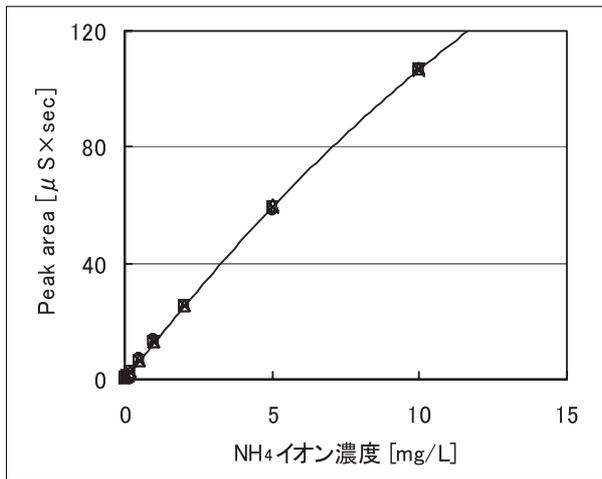


図-29 高濃度Naイオン共存下でのNH₄イオンの検量線

左図：高濃度域 (0.03-10 mg/L)

右図：低濃度域 (0.03-0.2 mg/L)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンサルホン酸+1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：NH₄⁺ (0.03~10.0 mg/L)

注入量：30μL

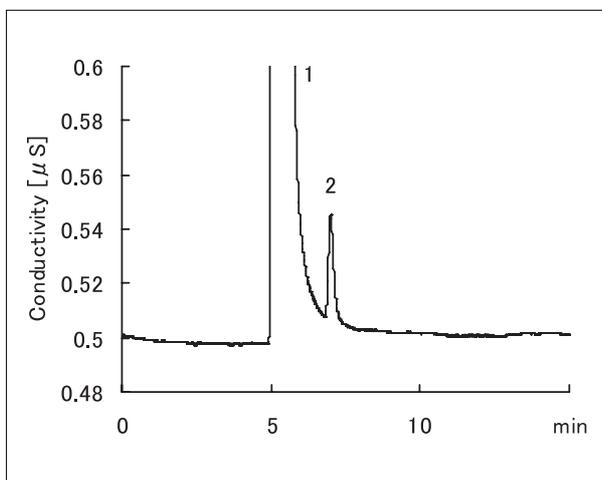


図-30 高濃度Naイオン共存下でのNH₄イオンのクロマトグラム (標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンサルホン酸+1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：1. Na⁺ (30mg/L)

2. NH₄⁺ (NH₄-Nとして0.02 mg/L)

注入量：30μL

*測定再現性 (NH₄イオンのピーク面積)

R.S.D. (n=8) : 3.0%

3-2-4. 実試料分析例

実試料として水道水、河川水、海水を測定したクロマトグラムを図-31～33に示します。

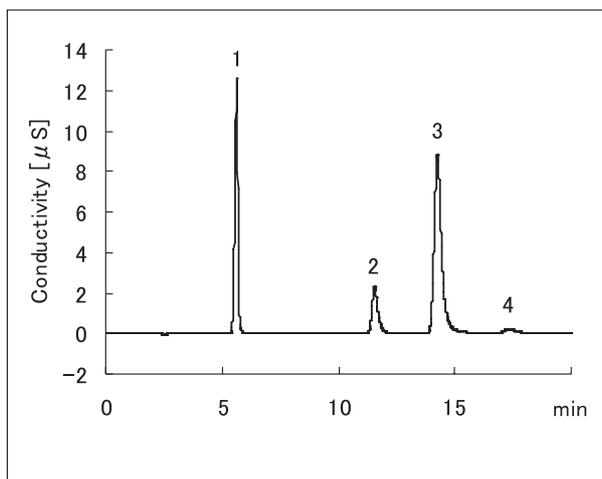


図-31 水道水のクロマトグラム

(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸＋
1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：1. Na⁺ (6.7 mg/L) 2. K⁺ (0.8 mg/L)
3. Mg²⁺ (1.1 mg/L) 4. Ca²⁺ (9.6 mg/L)

注入量：30μL

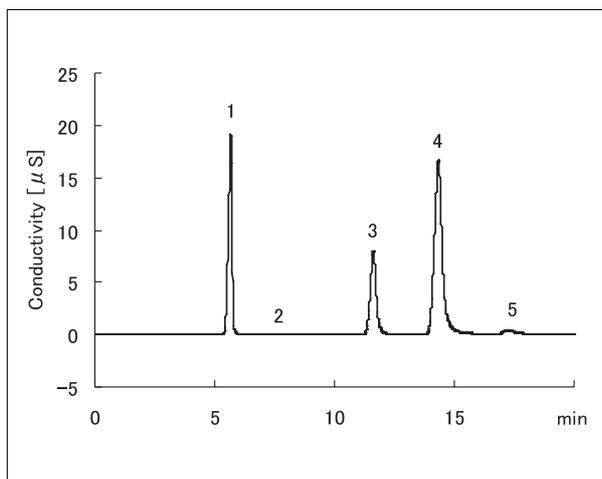


図-32 河川水のクロマトグラム

(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸＋
1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：1. Na⁺ (11.7 mg/L) 2. NH₄⁺ (0.007 mg/L)
3. Mg²⁺ (3.7 mg/L) 4. Ca²⁺ (18.9 mg/L)
5. K⁺ (1.6 mg/L)

注入量：30μL

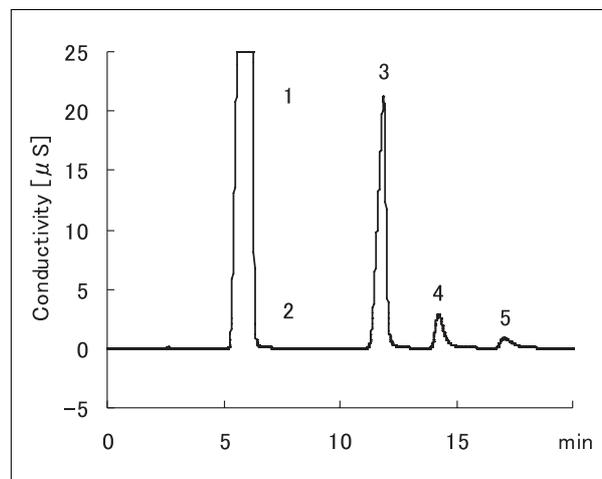


図-33 海水のクロマトグラム

(標準分析条件：サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-CR (4.6 mmI.D.×15 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸＋
1.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
0.5 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C

システム：IC-2001

試料：1. Na⁺ (11.7 mg/L) 2. NH₄⁺ (0.007 mg/L)
3. Mg²⁺ (3.7 mg/L) 4. Ca²⁺ (18.9 mg/L)
5. K⁺ (1.6 mg/L)

注入量：30μL

*イオン交換水で100倍希釈後注入

4. 陰イオン・陽イオン同時分析用カラム

4-1. TSKgel SuperIC-A/C

TSKgel SuperIC-A/Cカラムは、粒子径 $4\mu\text{m}$ の親水性ポリマーゲルにカルボキシル基を導入した充てん剤を用いており、イオン排除モード、イオン交換モードを利用することで陰イオンと陽イオンを同時に分析することができる当社独自の分析カラムです。

4-1-1. 標準イオンのクロマトグラム

TSKgel SuperIC-A/Cカラムによる標準陰イオン、陽イオンのクロマトグラムを図-34に示します。本カラムでは陰イオンが最初に溶出し、その後に陽イオンが溶出します。標準イオン9種の分析時間は約20 minです。約5 min付近の陰イオンと陽イオンの間にみられる正および負ピークは溶離液および試料マトリックスに由来するピーク（システムピーク）です。

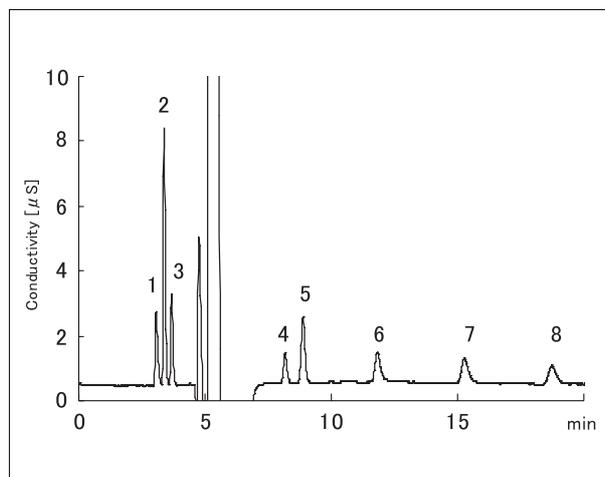


図-34 標準試料のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)

溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+

0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸

+ 5.0 mmol/L L-酒石酸+5% (v/v) アセトニトリル

流速：0.6 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

システム：IC-2001

試料：1. SO_4^{2-} (1.6 mg/L) 2. Cl^- (2.95 mg/L)

3. NO_3^- (2.07 mg/L) 4. Na^+ (0.38 mg/L)

5. NH_4^+ (0.90 mg/L) 6. K^+ (1.3 mg/L)

7. Mg^{2+} (0.41 mg/L) 8. Ca^{2+} (0.67 mg/L)

注入量：30 μL

4-1-2. 溶離液組成の影響

標準分析条件では酒石酸、スルホサリチル酸、18-クラウン-6エーテル、アセトニトリルからなる溶離液を使用しています。そこでスルホサリチル酸およびクラウンエーテルの濃度が、標準イオンの分離に与える影響を検討しました。

1) スルホサリチル酸の影響

標準分析条件の溶離条件においてスルホサリチル酸濃度のみを変化させた際の保持時間への影響を図-35に示します。

陽イオン（左図）についてはイオン交換モードであるため酸濃度の増加に従い、各イオンとも保持時間は早くなります。しかしながら陰イオン（右図）については、酸濃度が増加するとイオン排除の効果が低減し、ゲル内部まで浸透しやすくなることから各イオンの分離能は向上します。標準条件では陰イオン、および陽

イオンの分離バランスを考慮しスルホサリチル酸濃度を0.45 mmol/Lとしました。

酒石酸についても同様な効果がみられますが、添加濃度に対する陽イオン・陰イオン分離への寄与の程度が異なることから両酸の混合系を標準条件としています。

2) クラウンエーテル濃度の影響

標準分析条件の溶離条件において18-クラウン-6エーテル濃度のみを変化させた際の保持時間への影響を図-36に示します。18-クラウン-6エーテルは、主にKイオンへのキレート効果が大きく現れることからその濃度の増加に伴いKイオンの保持時間が顕著に遅れます。また、NH₄イオンの分離向上にもわずかながら寄与しています。標準条件では陰イオン、および陽イオンの分離バランスを考慮し18-クラウン-6エーテル濃度を6.0 mmol/Lとしました。

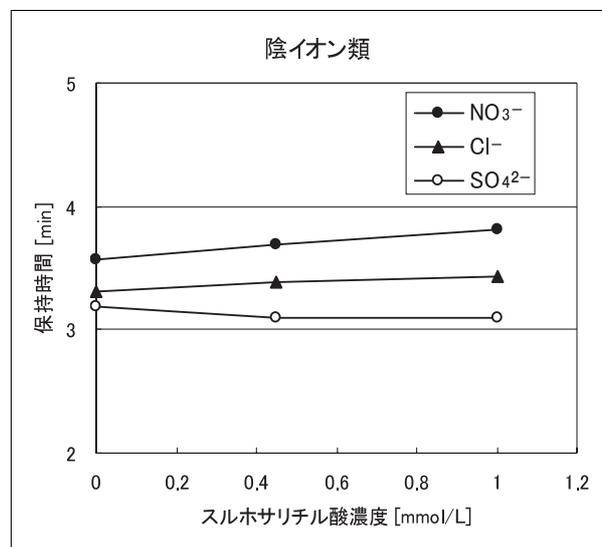
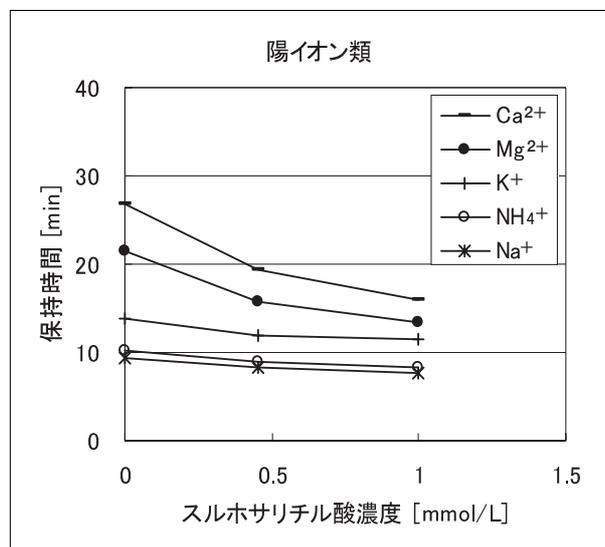


図-35 溶離液中のスルホサリチル酸濃度の保持時間への影響

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)

溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+0～1.0 mmol/L 5-スルホサリチル酸

+5.0 mmol/L L-酒石酸+5% (v/v) アセトニトリル

流速：0.6 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

システム：IC-2001

試料：1. SO₄²⁻ (1.6 mg/L) 2. Cl⁻ (2.95 mg/L) 3. NO₃⁻ (2.07 mg/L) 4. Na⁺ (0.38 mg/L)

5. NH₄⁺ (0.90 mg/L) 6. K⁺ (1.3 mg/L) 7. Mg²⁺ (0.41 mg/L) 8. Ca²⁺ (0.67 mg/L)

注入量：30μL

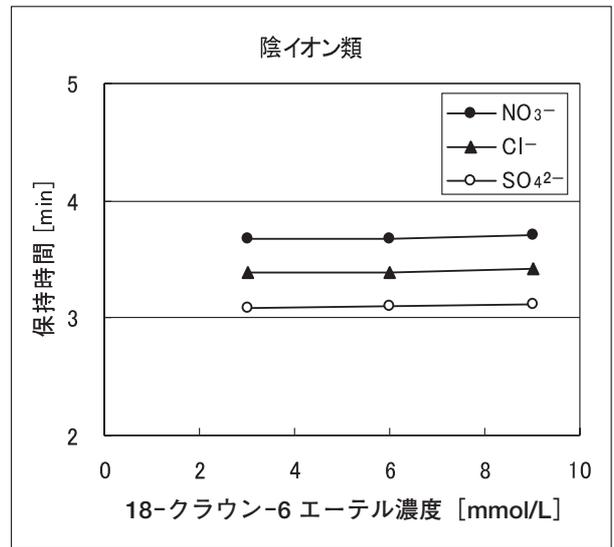
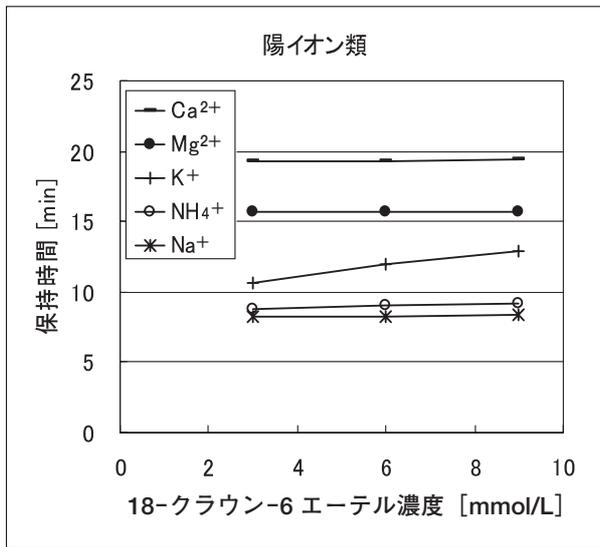


図-36 溶離液中のクラウンエーテル濃度の保持時間への影響

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)

溶離液：1.0～9.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル+0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸
+5.0 mmol/L L-酒石酸+5% (v/v) アセトニトリル

流速：0.6 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

システム：IC-2001

試料：1. SO₄²⁻ (1.6 mg/L) 2. Cl⁻ (2.95 mg/L) 3. NO₃⁻ (2.07 mg/L) 4. Na⁺ (0.38 mg/L)
5. NH₄⁺ (0.90 mg/L) 6. K⁺ (1.3 mg/L) 7. Mg²⁺ (0.41 mg/L) 8. Ca²⁺ (0.67 mg/L)

注入量：30μL

4-1-3. 応用分析例

1) 雨水分析への適用例

酸性雨など環境水をモニタリングする上で、その含有イオン種を測定し、イオンバランスを計測することがその履歴を把握する上で有用とされています。図-37に雨水のクロマトグラムおよび表-6にイオンバランスの解析結果を示します。本カラムを使用することにより、1回のイオン分析とpH測定でイオンバランスの解析に必要な情報を得ることができます。

2) 高濃度マトリックス試料への適用例

本カラムの特性として、非イオン性物質は陰イオンと陽イオンの間に溶出することがあげられます。この特性を利用して高濃度の非イオン性物質を含む試料中

のイオン分析を行うことができます。図-38には酢酸中のイオン分析例を示します。通常の陰イオン分析カラムで測定すると巨大な酢酸イオンのピークの妨害を受けますが(図-39)、本カラムでは酢酸はシステムピーク領域に溶出するため、良好に陰イオンが分析できています。図-40には輸液の分析例を示します。この試料は糖類を多量に含む試料ですが、イオン類は良好に検出されています。図-41には入浴剤の分析例を示します。TOYOPAK ODSを用いた固相抽出により疎水性の高い成分を除去した後測定しました。炭酸を多量に含む試料ですが、炭酸および炭酸イオンはシステムピーク領域に溶出しており、良好にイオン種が定量できています。

表6 雨水のイオンバランス

イオン種	濃度 [μ eq/L]
SO_4^{2-}	44.6
Cl^-	24.5
NO_3^-	9.19
Na^+	9.13
NH_4^+	22.2
Ca^{2+}	32.4
H^+	(pH 4.85)
総陰イオン	78.3
総陽イオン	77.9
イオンバランス	1.01

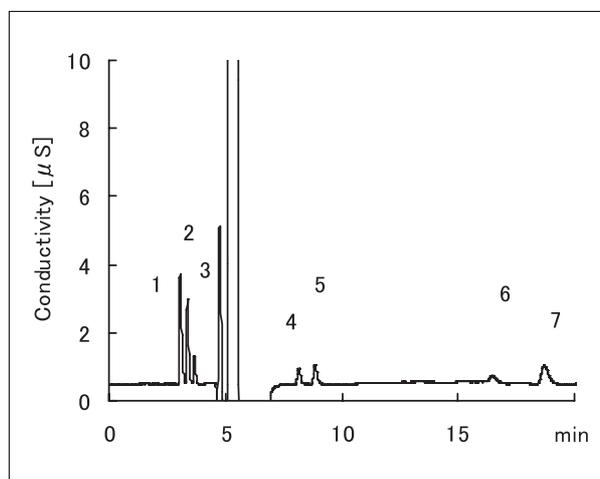


図-37 雨水のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmI.D.×15 cm)
 溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル
 + 0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸
 + 5.0 mmol/L L-酒石酸
 + 5% (v/v) アセトニトリル

流速：0.6 mL/min

検出：電気伝導度

温度：40℃

システム：IC-2001

試料：1. SO_4^{2-} 2. Cl^- 3. NO_3^-
 4. Na^+ 5. NH_4^+ 6. Unknown
 7. Ca^{2+}

注入量：30 μ L

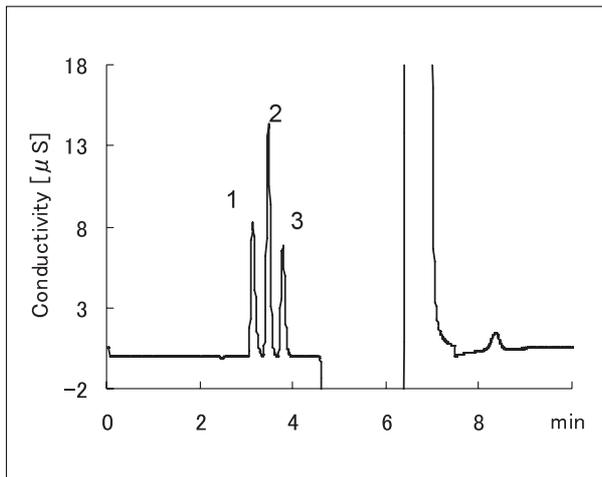


図-38 酢酸のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)
 溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
 0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸＋5.0 mmol/L
 L-酒石酸＋5% (v/v) アセトニトリル
 流速：0.6 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 システム：IC-2001
 試料：1. SO_4^{2-} (5 mg/L) 2. Cl^- (5 mg/L)
 3. NO_3^- (5 mg/L)
 注入量：30 μL

* 酢酸 (試薬特級 10%) に標準陰イオンを添加して測定

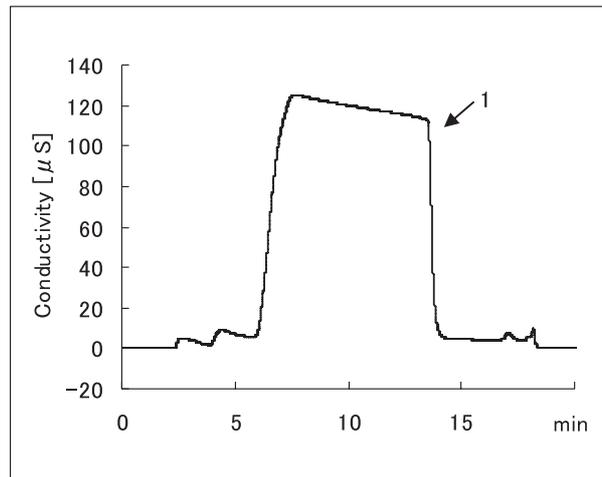


図-39 酢酸のクロマトグラム

(TSKgel SuperIC-AP 標準分析条件：
 サプレッサー法)

カラム：TSKgel SuperIC-AP (4.6 mmID.×15 cm)
 溶離液：2.9 mmol/L NaHCO_3 ＋3.1 mmol/L Na_2CO_3
 流速：0.8 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-A
 システム：IC-2001
 試料：1. 酢酸 (試薬特級 10%)
 注入量：30 μL

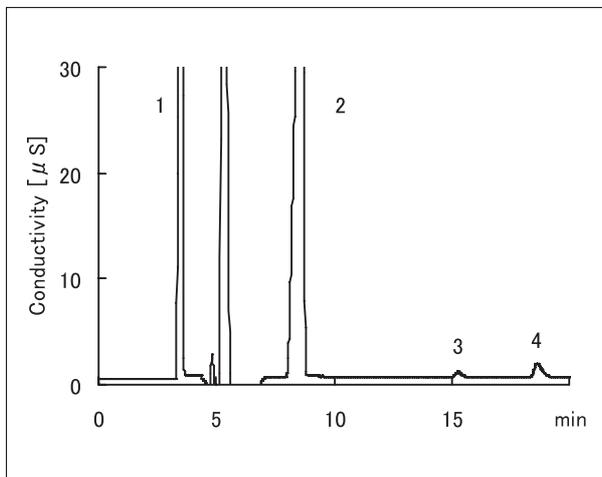


図-40 輸液のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)
 溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
 0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸＋5.0 mmol/L
 L-酒石酸＋5% (v/v) アセトニトリル
 流速：0.6 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 システム：IC-2001
 試料：1. Cl^- (74.6 mg/L) 2. Na^+ (60.9 mg/L)
 3. Mg^{2+} (0.24 mg/L) 4. Ca^{2+} (1.58 mg/L)
 注入量：30 μL

* 輸液を 50 倍希釈して測定

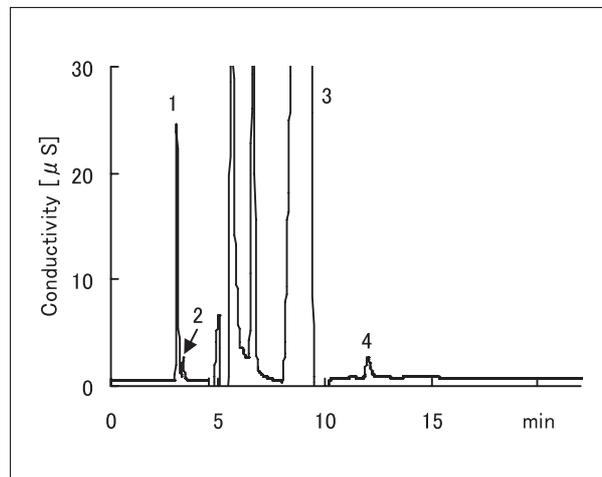


図-41 入浴剤のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mmID.×15 cm)
 溶離液：6.0 mmol/L 18-クラウン-6 エーテル＋
 0.45 mmol/L 5-スルホサリチル酸＋5.0 mmol/L
 L-酒石酸＋5% (v/v) アセトニトリル
 流速：0.6 mL/min
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 システム：IC-2001
 試料：1. SO_4^{2-} (10.5 mg/L) 2. Cl^- (0.75 mg/L)
 3. Na^+ (未定量) 4. K^+ (2.65 mg/L)
 注入量：30 μL

* 前処理：0.1%水溶液を TOYOPAK ODS にて処理

5. 終わりに

高性能イオンクロマトグラフィー用充てんカラム TSK-GEL SuperIC シリーズは種々の充てんカラムを取り揃えています。試料の特性および測定目的に合わせて最適な充てんカラムを選択することでイオンクロマトグラフィーの応用分野はますます拡がると思われま



TOSOH

東ソー株式会社 バイオサイエンス事業部

東京本社 営業部 ☎(03) 5427-5180 〒105-8623 東京都港区芝3-8-2
大阪支店 バイオエッセンス ☎(06) 6344-3857 〒530-0004 大阪市北区堂島浜1-2-6
名古屋支店 バイオエッセンス ☎(052) 211-5730 〒460-0003 名古屋市中区錦1-17-13
福岡支店 ☎(092) 781-0481 〒810-0001 福岡市中央区天神1-13-2
仙台支店 ☎(022) 266-2341 〒980-0014 仙台市青葉区本町1-11-1
山口営業所 ☎(0834) 63-9888 〒746-8501 山口県周南市開成町4560
カスタマーサポートセンター ☎(0467) 76-5384 〒252-1123 神奈川県綾瀬市早川2743-1

お問い合わせe-mail tskgel@tosoh.co.jp

バイオサイエンス事業部ホームページ <http://www.tosoh.co.jp/science/>

東ソーHLCデータベース <http://www2.tosoh.co.jp/hlc/hlcdb.nsf/StartJ?OpenForm>