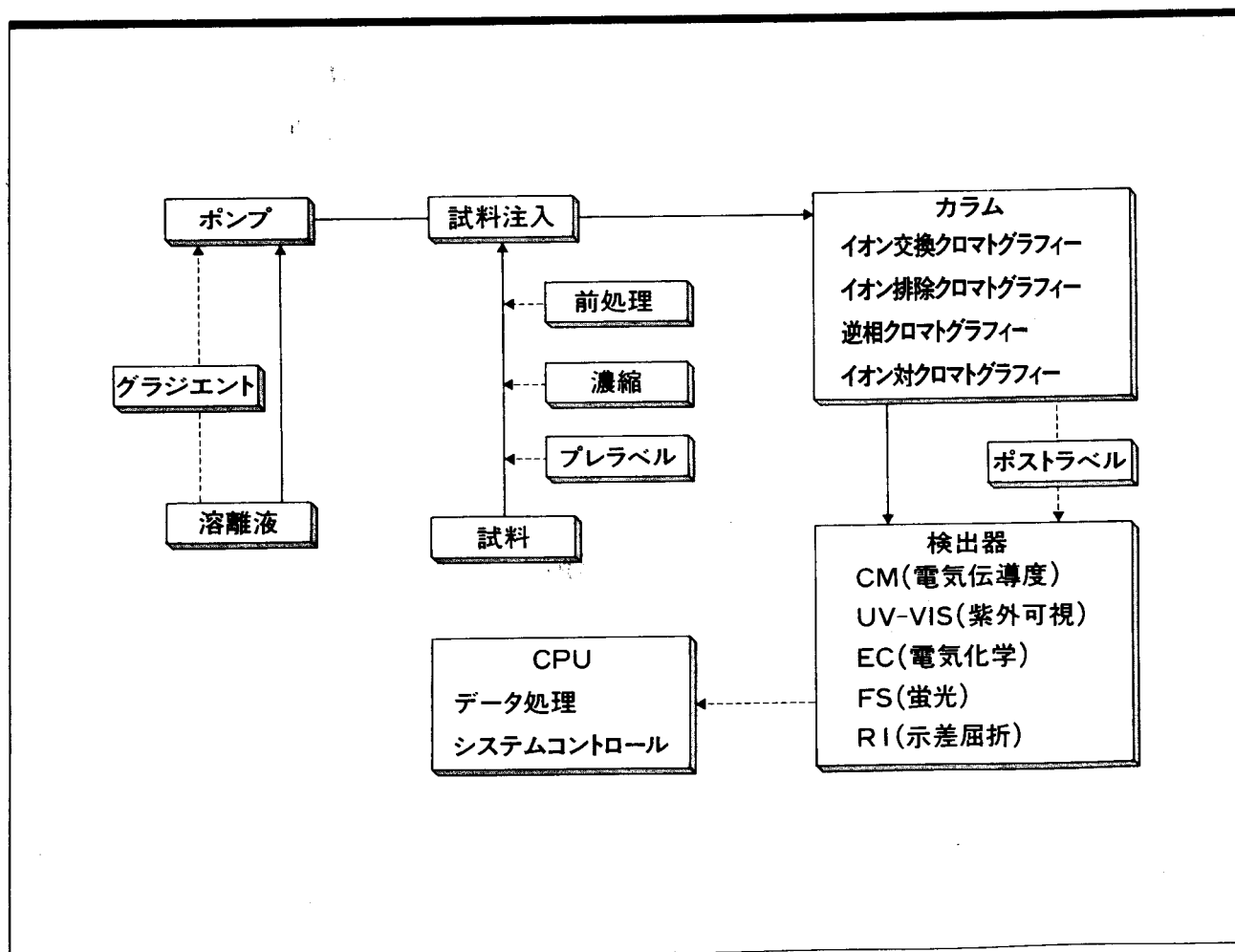




SEPARATION REPORT

イオンクロマトグラフィーその実際

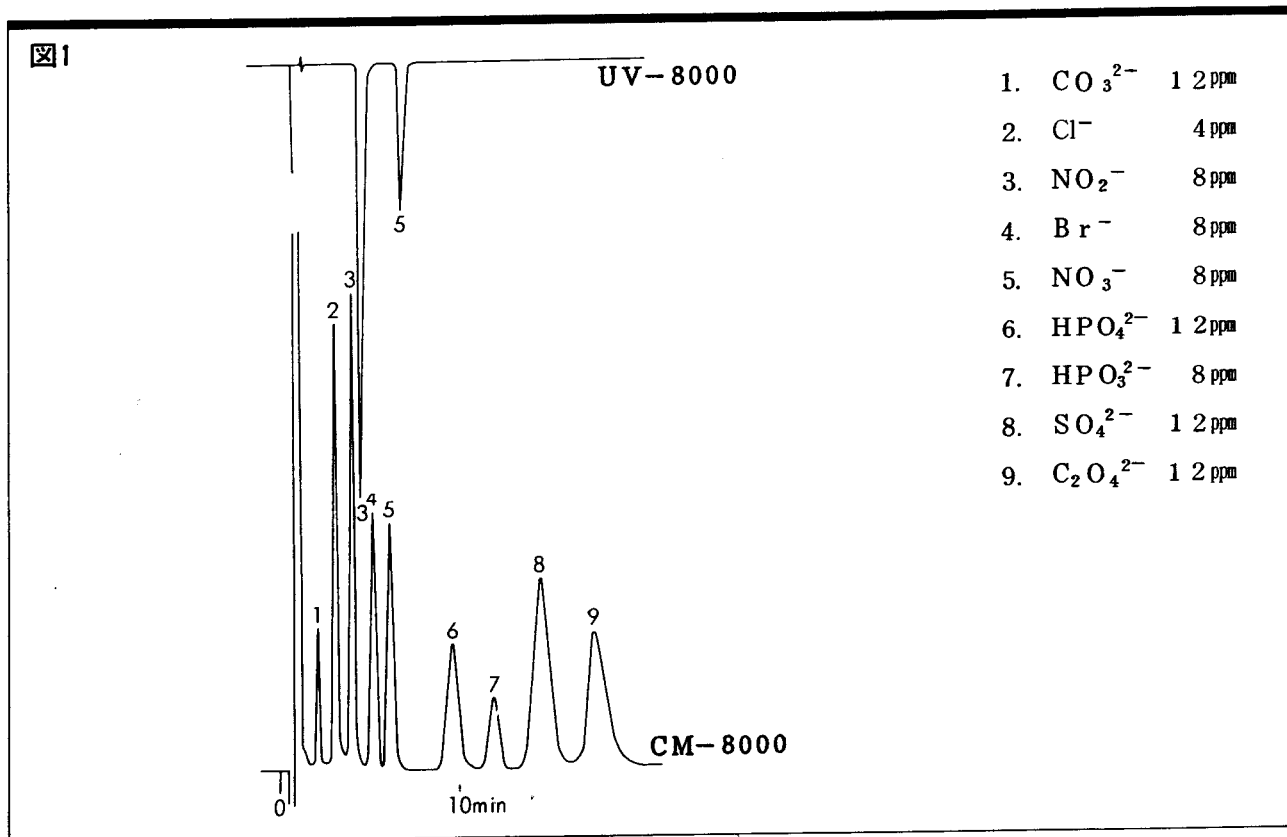
イオンの分離分析を行う場合、測定しようとするイオン種の組み合わせに適した条件（カラム・溶離液・検出器）を選ぶ必要があることは言うまでもありません。しかしながら、実用面において試料中の妨害成分及びカラムへの吸着成分を除去することは、定量精度およびカラム寿命の向上の点から重要な問題です。ここでは、理論的な説明よりは、実試料を分析する上で必要な条件の設定方法、試料の前処理法について測定例を紹介します。皆様のお仕事の一助になれば幸いです。



目 次

1	標準アニオンの分析(9種)	4
2	樹脂抽出液中のアニオン分析	5
3	茶中のアニオン分析	6
4	牛乳中のアニオン分析	7
5	UV法による亜硝酸、臭素、硝酸イオンの分析	8
6	3検出器(UV, CM, EC)によるチオ硫酸イオンの分析	9
7	酢酸、リン酸、塩素、亜硝酸、臭素、硝酸イオンの分析	10
8	塩素イオンの高感度検出	11
9	岩石中のハロゲン分析	12
10	疎水性の強いアニオンの分析(11種)	13
11	臭素酸イオンの検出と含硫イオンの分析	14
12	水道水中のアニオン、カチオン同時分析	15
13	有機酸の分離、検出法	16
14	リチウム、ナトリウム、アンモニウム、カリウムイオンの分析	18
15	マグネシウム、カルシウムイオンの分析	19
16	重金属イオンの分析(9種)	20
17	重金属イオンの溶出挙動	21
18	大気吸収液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの分析	22
19	銅、亜鉛、マンガンイオンのピーク高さでの再現性	23
20	ニッケル、コバルトイオンの検量線	24
21	ランタニド系元素(サマリウム、プラセオジム)の分析	25
22	試料濃縮法	26
	弗素、塩素イオン	
	亜硝酸、硝酸、リン酸イオン	
	リチウム、ナトリウム、アンモニウム、カリウムイオン	
	コバルト、鉄、マグネシウム、カルシウムイオン	
23	イオン対クロマトグラフィーによるフェリシアン化カリウム、フェロシアン化カリウムイオンの分析	29
24	アニオン界面活性剤の分析	30

1 標準アニオンの分析



検出器にCM-8000(電気伝導度検出器)及びUV-8000(紫外可視検出器)を併用しました。 NO_2^- と NO_3^- は測定波長230nmに吸収を示します。従って、CMとUVを直列に接続することにより、少なくともこの2種のイオンの同定の信頼性が高まります。また、選択的な検出ができる点で特に複雑な組成の試料においては重要な検出法です。ただし、UVの波長は用いる溶離液のUV吸収強度を考慮して選ぶ必要があります。この図の場合、溶離液にグルコン酸(糖酸の一種)を用いているため220nmより低波長を用いることができません。

分析条件

カラム: TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液: 1.3mMグルコン酸カリウム,
1.3mMホウ砂, 30mMホウ酸,
10%アセトニトリル, 0.5%グリセリン

流速: 1.2ml/min カラム温度: 30℃

注入量: 100μL

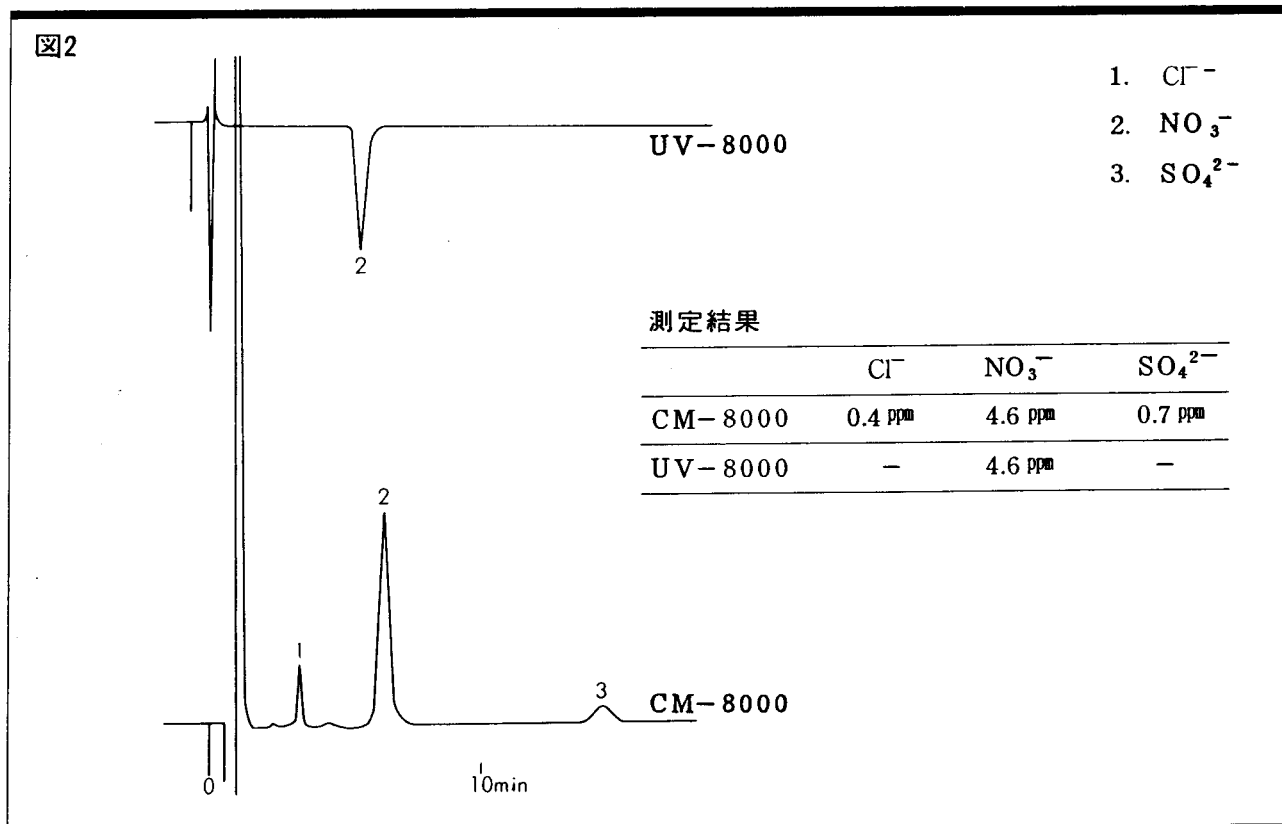
検出器: CM-8000(5μSFS)

UV-8000(230nm, 0.16AUFS)

溶離液調製法

グルコン酸カリウム $\text{COCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{COOK}$ 300mg, ホウ砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 500mg, ホウ酸 H_3BO_3 1.8g を脱イオン水900mlに溶解させ、次にアセトニトリル100ml, グリセリン5mlを加え混和します。尚この際pHの調整の必要はありません。この溶離液のpHはこの組成で8になっており、測定されるリン酸及び亜リン酸の化学種の形態はそれぞれ、 HPO_4^{2-} , HPO_3^{2-} となっています。

2 樹脂抽出液中のアニオン分析



樹脂中の陰イオンを抽出した水の中には、他に可塑剤などの有機物が含まれています。これを取り除くため予め水抽出液を前処理用カートリッジカラム TOYOPAK IC-SP に通し疎水性の強い有機物を前処理用カラムに吸着させた濾液を注入しました。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液：1.3mMグルコン酸カリウム，
1.3mMホウ砂， 30mMホウ酸，
10%アセトニトリル，0.5%グリセリン

流速：1.2ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100μl

検出器：CM-8000(5μSFS)

UV-8000(230nm, 0.16AUFS)

試料前処理カートリッジ

TOYOPAK IC-SP

TOYOPAK IC-SPはイオン性試料の前処理用カートリッジです。

特長

- ①不要物の除去・目的成分の抽出が簡単に行えます。
- ②少ない試料で高い回収率が得られます。
- ③広いpH範囲(pH 1~13)で使用できます。
- ④簡単な化学的処理で試料中の過剰の Cl^- や SO_4^{2-} のトラップ用ゲルとしても使えます。
- ⑤安いコストで経済的です。

種類と仕様

品名	ゲル量	品番	価格(円)
TOYOPAK IC-SP M	1.0ml	8489	20,000
TOYOPAK IC-SP S	0.15ml	8490	18,000

・包装単位：50個/1箱

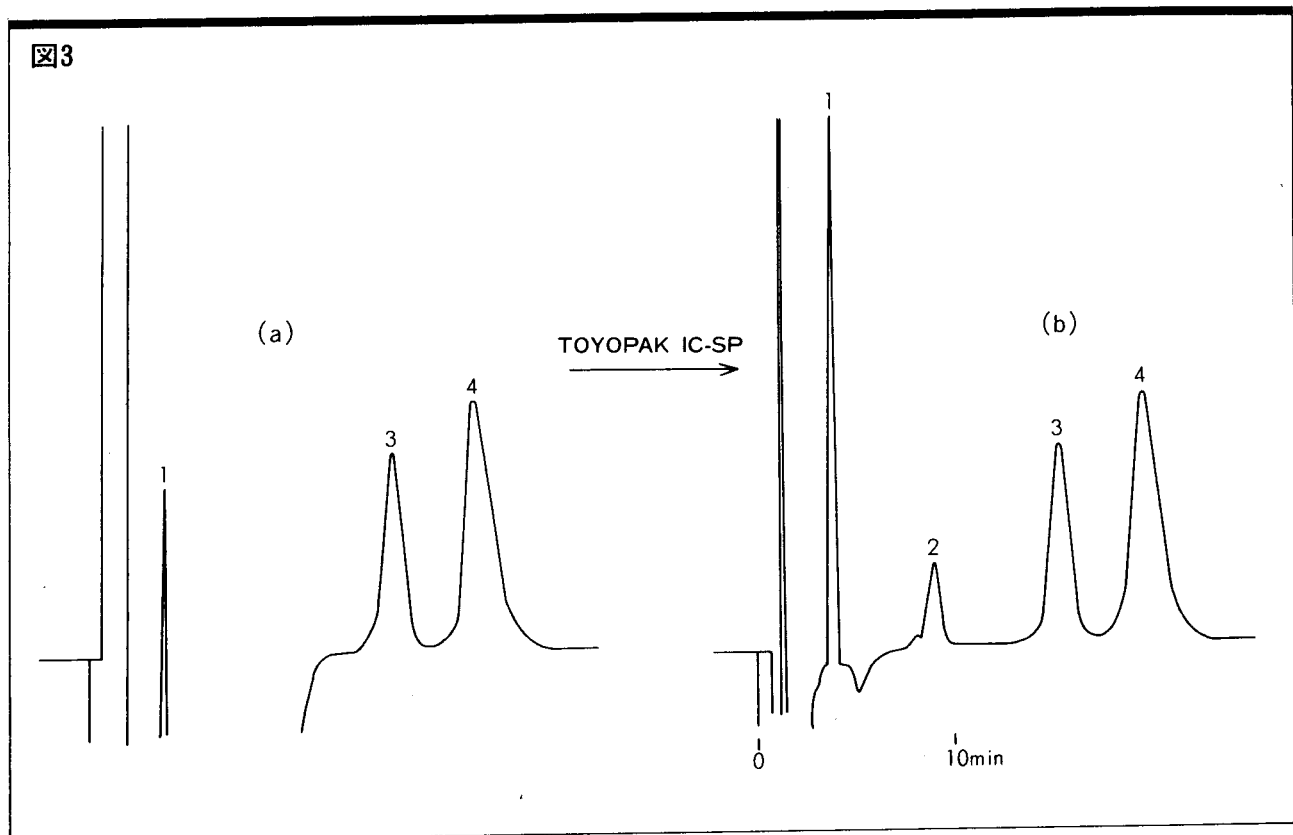
・充填状態：水充填

・イオン交換容量 M：0.4ミリ当量
S：0.06ミリ当量

極微量試料(試料量0.5ml以下)の場合にSサイズをご利用下さい。

・充填時の対イオン： H^+ 型

3 茶中のアニオン分析



前処理用カートリッジカラムTOYOPAK IC-SPには、ポリマ系の基材にスルホプロピル基(対イオンは H^+)を導入した強カチオン交換樹脂が充填されており、試料中に含まれる疎水性の強い有機化合物や重金属イオンを除去する目的にも適します。

図3の(a)は茶0.1gに脱イオン水10mlを加え攪拌した後、0.45 μm フィルタにて濾過した液体を直接注入して得られたクロマトグラムです。茶の中に含まれる有機化合物の影響で硫酸イオン(ピーク3)、シュウ酸イオン(ピーク4)の定量はできませんが、塩素イオン(ピーク1)と硝酸イオン(ピーク2)の定量はできません。(a)の水溶液をさらに、TOYOPAK IC-SPに通して再び注入して得られたクロマトグラムを図3の(b)に示します。有機化合物のクロマトグラムへの妨害を受けることなく陰イオンの分析が可能になりました。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液：1.3mMグルコン酸カリウム,
1.3mMホウ砂, 30mMホウ酸,
10%アセトニトリル, 0.5%グリセリン

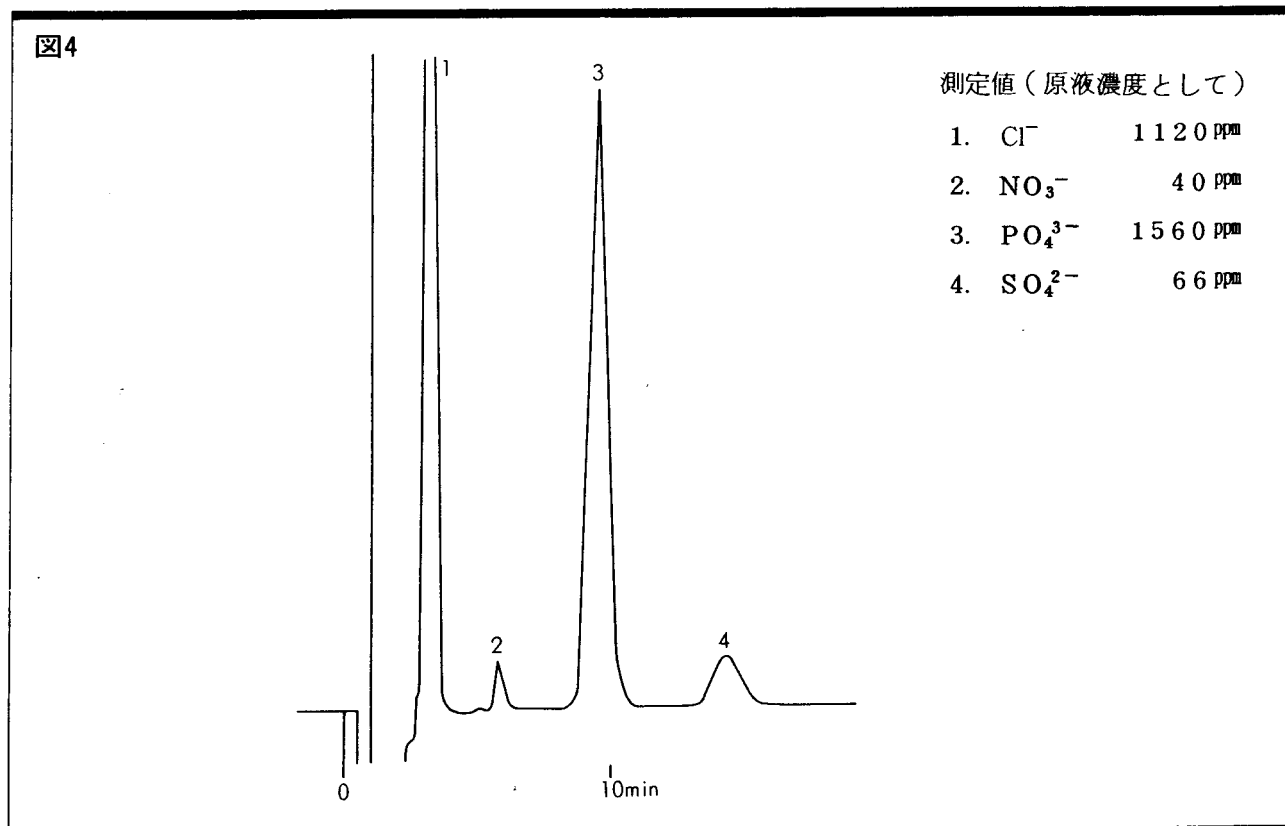
流速：1.2ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000(5 μSFS)

4 牛乳中のアニオンの分析



試料中にタンパク質が含まれている場合には、何らかの方法で除タンパクする必要があります。除タンパクには、酸（過塩素酸、トリクロロ酢酸）あるいは有機溶媒（エタノール、アセトニトリル）を試料に一定量加え、タンパク質を変成凝固させ遠心分離にて除去する方法があります。しかしながら、酸を使う除タンパク法は添加した過塩素酸あるいはトリクロロ酢酸イオンのピークがクロマトグラムに現われ、陰イオン分析に支障をきたし、また有機溶媒を用いる方法では特定のイオン（ PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} ）がタンパク質と共に沈澱する現象が生じます（宮永ら、第23回日本臨床化学会年会（1983））。陰イオンを分析する場合、最もよい除タンパクは、限外濾過膜（UNISEPシリーズ）を用いる方法で図4は、牛乳を50倍希釈し限外濾過膜にて除タンパクし、さらに他の有機化合物を、TOYOPAK IC-SPにて除去したクロマトグラムです。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液：1.3mMグルコン酸カリウム、
1.3mMホウ砂、30mMホウ酸、
10%アセトニトリル、0.5%グリセリン

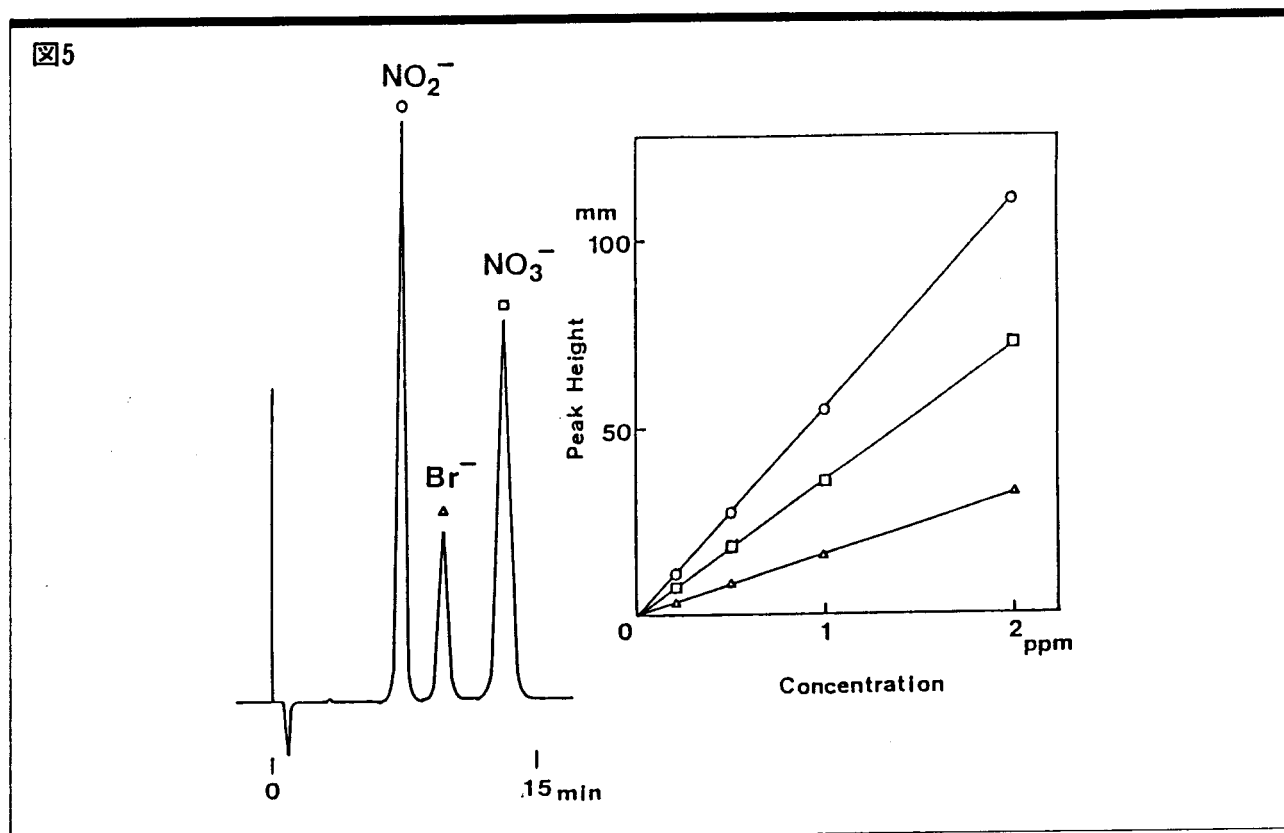
流速：1.2ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100μl

検出器：CM-8000(5μSFS)

5 亜硝酸イオン(NO_2^-)、臭素イオン(Br^-)、硝酸イオン(NO_3^-)のUVによる検出

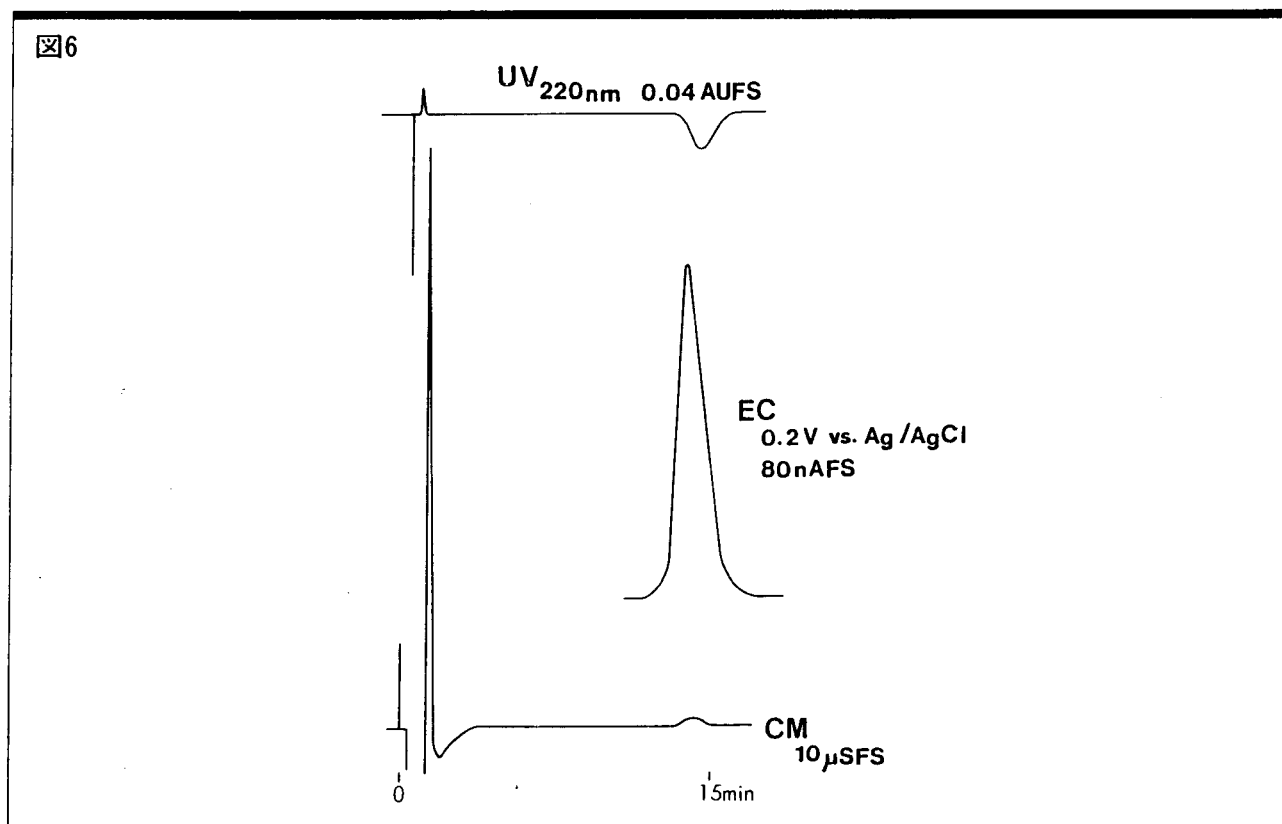


測定対象イオンが NO_2^- 、 NO_3^- であれば、溶離液の選択の考え方が変わります。より高感度で NO_2^- 、 NO_3^- を測定するためには、図1で示した測定波長230nmよりも低波長(210nm)で検出できる溶離液系が好ましいこととなります。溶離液として2.5mM KH_2PO_4 と1mM K_2HPO_4 の混合系を用いて210nmでの Br^- を含む NO_2^- と NO_3^- のクロマトグラムと検量線を図5に示します。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mmID×5cm)
溶離液：2.5mM KH_2PO_4 +1mM K_2HPO_4
流速：1.5ml/min
カラム温度：30℃
注入量：100 μl
検出器：UV-8000(210nm,0.08AUFS)

6 チオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$ 2.5ppm)のCM、UV、ECによる検出



チオ硫酸イオンは、CM、UV以外にEC（電気化学検出器）でも容易に検出することができます。ECの条件は、セルの作用電極に銀（Ag）、参照電極にAg/AgCl、印加電圧を0.2 Vに設定しました。この条件でのCM、UV、ECの $S_2O_3^{2-}$ に対する検出限界はそれぞれ、2.0ppm、0.1ppm、0.01ppmでした。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mmID×5cm)

溶離液：6mM KH_2PO_4 + 4mM K_2HPO_4

流速：1.5ml/min

カラム温度：30℃

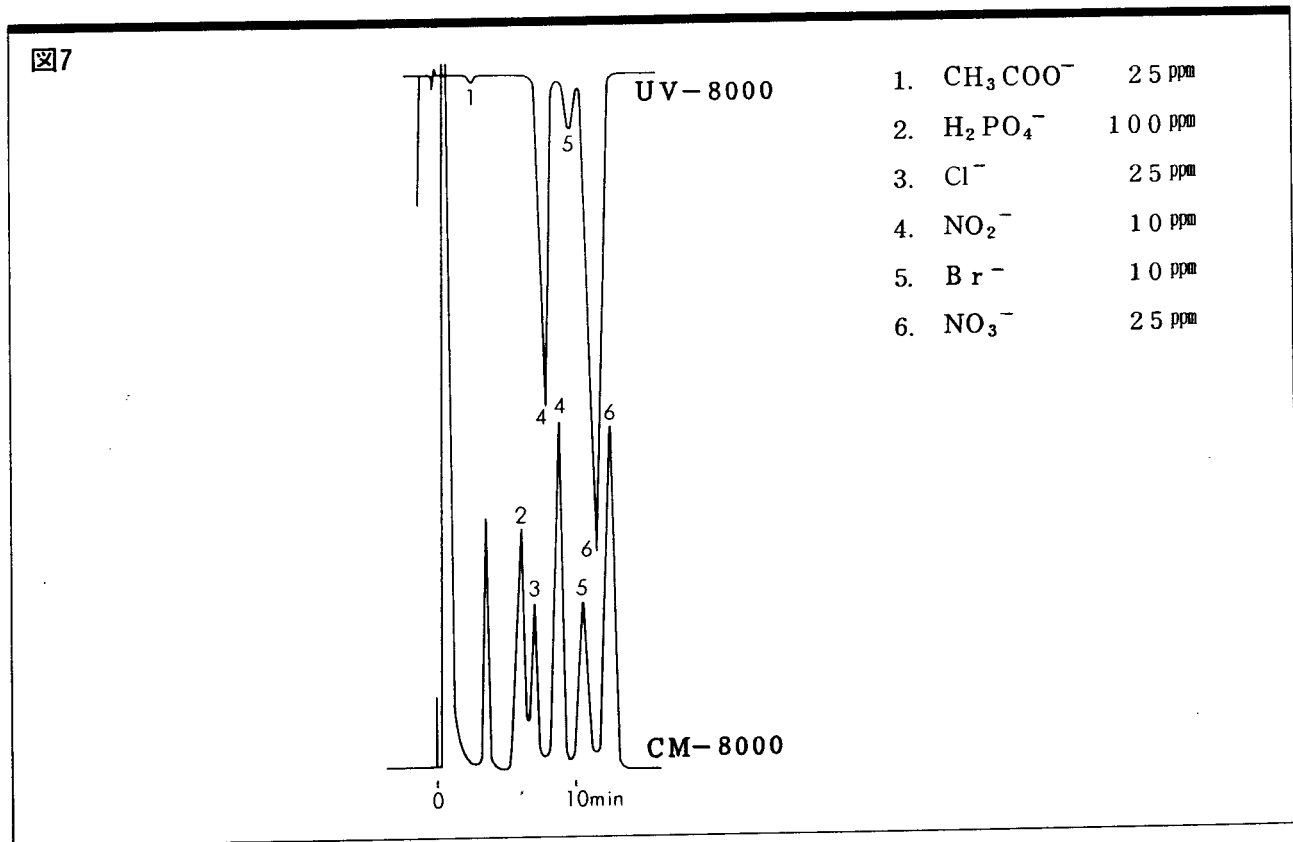
注入量：100 μl

検出器：CM-8000(10 μSFS)

UV-8000(220nm, 0.04 AUFS)

EC-8000(0.2V vs Ag/AgCl, 80 nAFS)

7 酢酸、リン酸、塩素、亜硝酸、臭素、硝酸イオンの分析



試料中に含まれている酢酸と塩素、硝酸イオンなどを同時に検出する場合、図1～4のグルコン酸-ホウ砂系や図5, 6のリン酸系の溶離液では、酢酸イオンの電気伝導度よりも溶離液組成陰イオンの方が高いために負のピークとなります。このような場合、溶離液として酢酸イオンよりも低い電気伝導度を有する塩を用いると図7のように酢酸イオンを正のピークとして検出することができます。このオクタンスルホン酸ナトリウムとホウ酸を用いる混合系は、図1～6と同様pHを調整する必要がなく、かつ溶離液のUV吸収バックグラウンドが低いためCM, UVの併用が可能です。特に一価の陰イオンの高感度検出に適しています。しかしながら、 SO_4^{2-} のような二価の陰イオンの溶出には時間を要し(約1時間)、試料中の測定対象イオンの種類によりこの溶離液系も選択する必要があります。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液：0.7 mMオクタンスルホン酸ナトリウム +
50 mMホウ酸

流速：1.5ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000 (4 μSFS)

UV-8000 (210 nm, 0.32')

3 塩素イオン(Cl⁻)の高感度検出

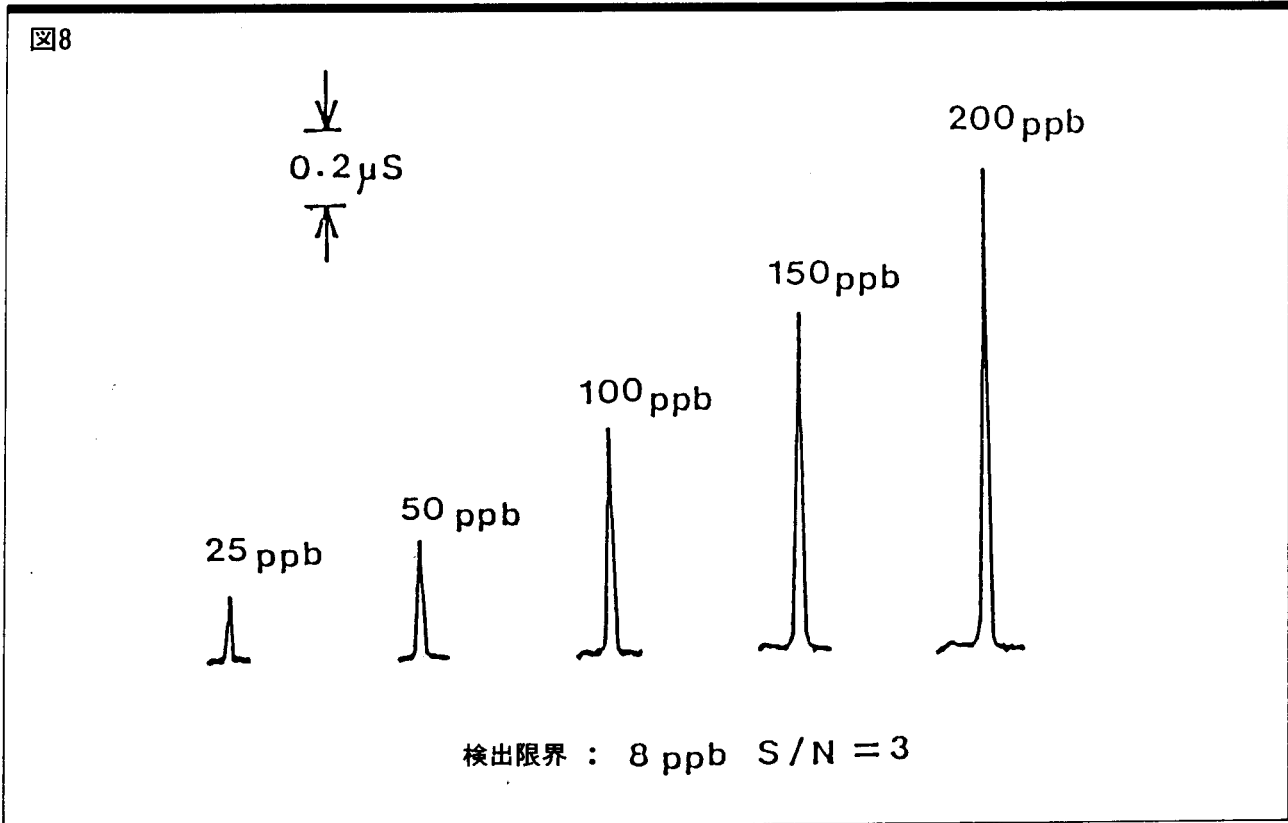


図7と同じ条件で、25 ppb~200 ppbのCl⁻を注入して得られたクロマトグラムです。このような極微量のイオンの検出は、図22~25の試料濃縮法の場合でも同様、試料容器、シリンジなどによるコンタミネーションや希釈水の汚染に十分な注意を払う必要があります。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6mm ID×5cm)

溶離液：0.7 mMオクタンスルホン酸ナトリウム +
50 mMホウ酸

流速：1.5ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μ l

検出器：CM-8000

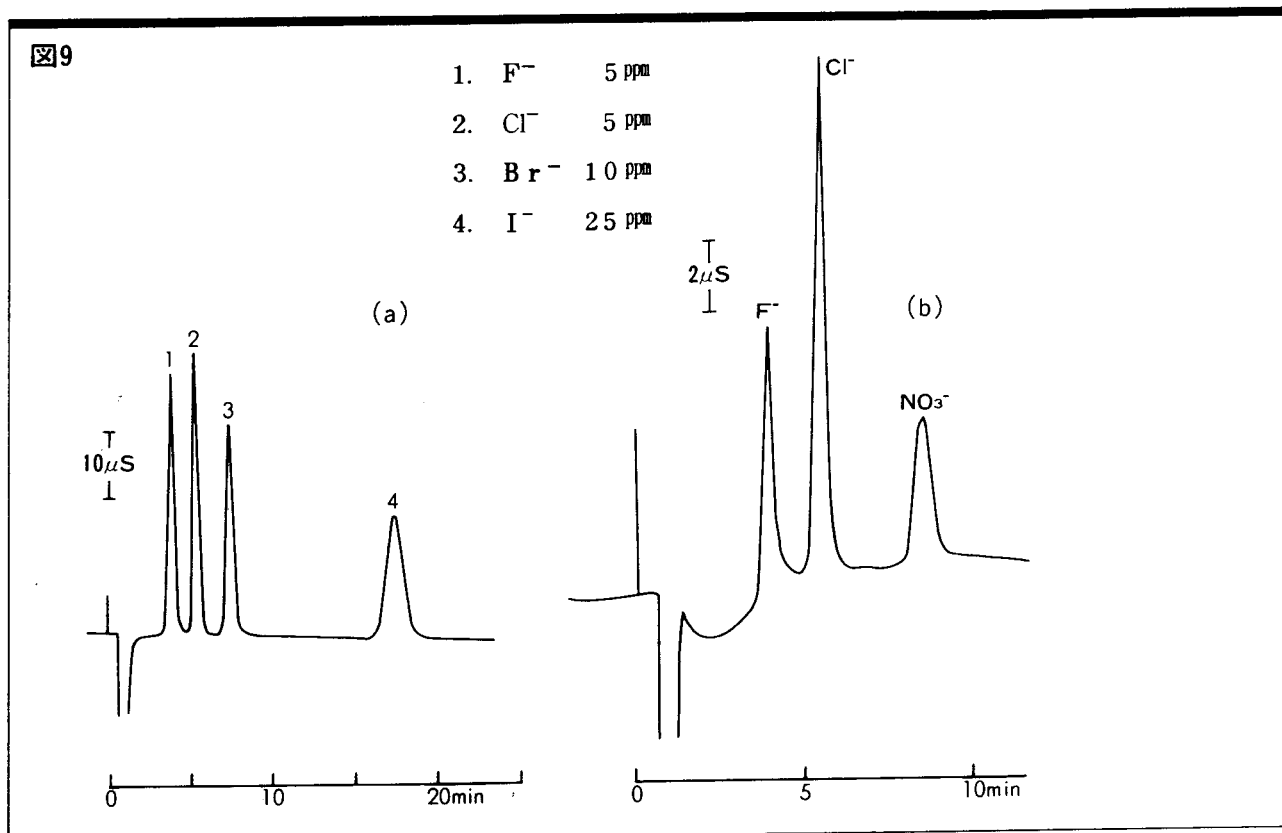
水溶液中の陽イオンと陰イオンの電気モル伝導率
(A^m/S cm² mol⁻¹, 25℃)

イオン	Λ	イオン	Λ
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.3
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.1
K ⁺	73.5	I ⁻	76.8
Rb ⁺	77.8	NO ₂ ⁻	71.8
Cs ⁺	77.3	NO ₃ ⁻	71.5
1/2Mg ²⁺	53.3	1/2SO ₃ ²⁻	72
1/2Ca ²⁺	59.8	1/2SO ₄ ²⁻	80.0
1/2Sr ²⁺	59.4	1/2HPO ₄ ²⁻	57
1/2Ba ²⁺	63.6	1/2CO ₃ ²⁻	69.3
NH ₄ ⁺	73.5	HCOO ⁻	54.6
CH ₃ NH ₃ ⁺	58.7	CH ₃ COO ⁻	40.9
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51.9	C ₂ H ₅ COO ⁻	35.8
(CH ₃) ₃ NH ⁺	47.2	1/2C ₂ O ₄ ²⁻	72.7
(CH ₃) ₄ N ⁺	44.9	1/2C ₈ H ₄ O ₄ ²⁻	52 *1)
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32.7	1/2C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	64 *2)

*1) フタル酸イオン

*2) 遷石酸イオン

9 岩石中のハロゲン分析



岩石試料 0.1~0.2 g を 1.5 g の Na_2CO_3 で溶解し、熱湯で抽出し、遠心分離 (3500 rpm × 5 min) により大部分のケイ酸塩を除去します。上澄み液の一部を、H型陽イオン交換樹脂を用いて中和し、0.2 μm のヌクレポアフィルタでろ過し試料とします。

【野中正義ら，第2回イオンクロマトグラフィー討論会 (1985)】

(a) 標準イオン

(b) 岩石処理液

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-PW
(4.6 mm ID × 5 cm)

溶離液：1 mM サリチル酸 (pH 5.0)

検出器：CM-8000

10 疎水性の強いアニオンの分析

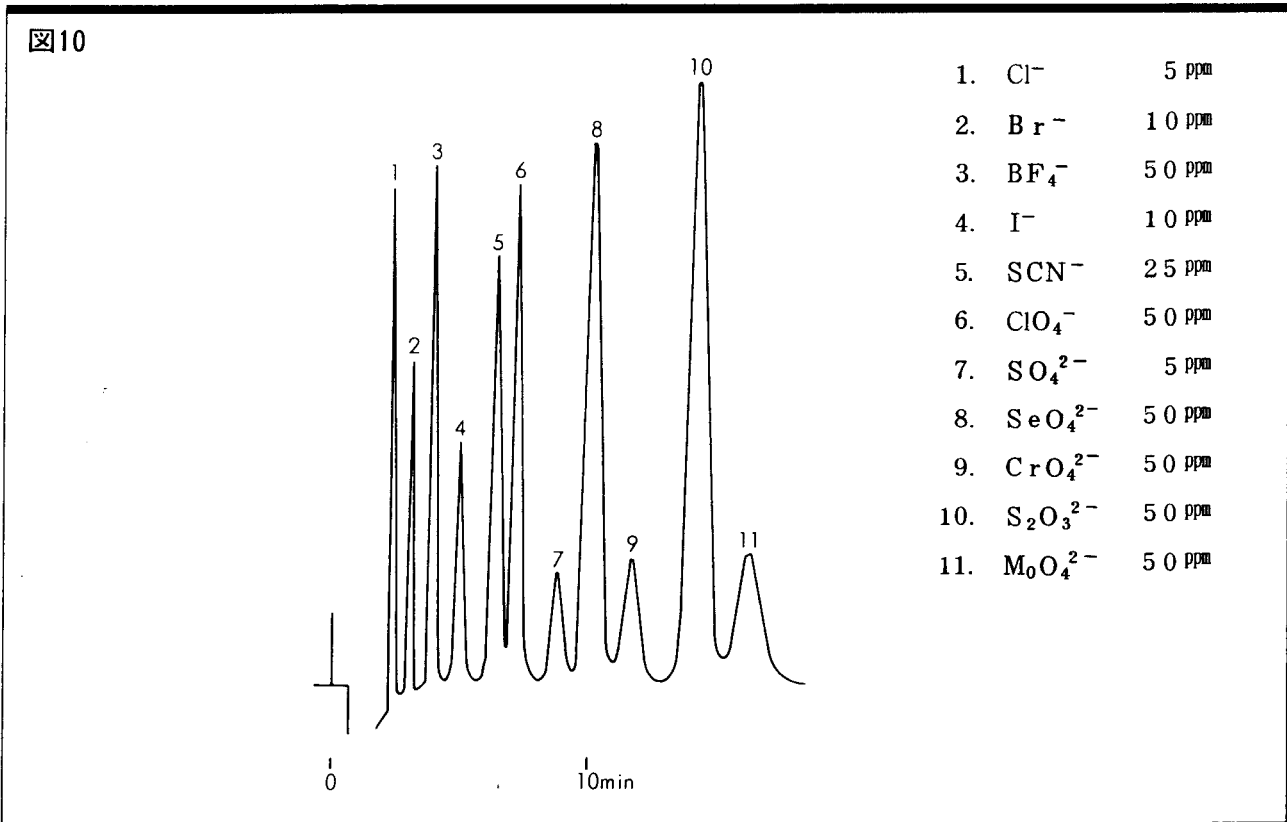


図1の条件において、一価であるヨウ素イオンは硫酸イオンの近傍に、チオシアン酸イオンは硫酸イオンよりも後の50分前後に溶出します。これは、図1で用いたTSKgel IC-Anion-PWがポリマ基材（ポリアクリレート系）の陰イオン交換樹脂のために、 I^- や SCN^- がイオン交換以外に樹脂との疎水的な相互作用が存在するために生じます。

このような疎水性の強いイオンの分析には、シリカ基材の陰イオン交換樹脂を充填したTSKgel IC-Anion-SWが適しています。図10に示すように、 I^- 、 SCN^- は SO_4^{2-} の前にシャープなピーク形状で溶出し、樹脂との疎水的相互作用がないことがわかります。【松下駿，多田芳光，小宮克夫；分析化学，32，561（1983）】。

この図に取り上げた11種の陰イオンのうち、 I^- 、 SCN^- 、 CrO_4^{2-} および $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は220 nm前後にUV吸収がありますが、用いているフタル酸にこの波長で強い吸収があるために、図1，6，7のように直接これらのイオンをこの波長領域で検出することはできません。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-SW
(4.6mmID×5cm)

溶離液：4mMフタル酸水素カリウム／10%アセトニトリル (pH 6.5)

流速：1.2ml/min

カラム温度：30℃

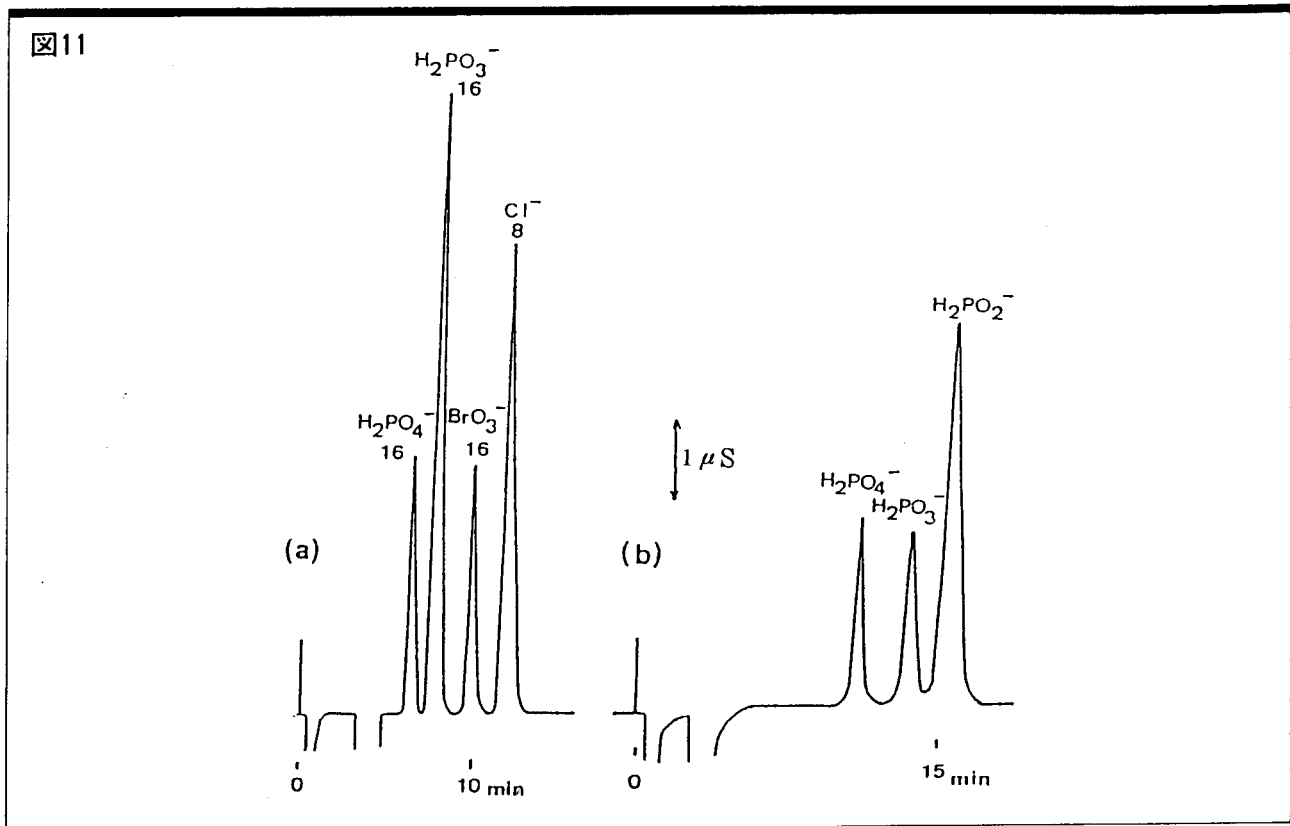
注入量：100μl

検出器：CM-8000(5μSFS)

溶離液調製法

フタル酸水素カリウム $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$
810mgを脱イオン水900mlとアセトニトリル
100mlの混合系に溶解させた後、0.1N KOH溶液にてpH6.5に調整します。

II 臭素酸イオン(BrO_3^-)の検出と、リン酸イオン(H_2PO_4^-)、亜リン酸イオン(H_2PO_3^-)、次亜リン酸イオン(H_2PO_2^-)の分析



酒石酸 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ を溶離液にしますが、(a)と(b)では pH が異なります。(a)は酒石酸 302 mg を脱イオン水 1 L に溶解させた後 (2 mM)、希 KOH 溶液で pH 3.2 に調整しており、(b)は希 KOH 溶液による pH 調整を行わない場合のクロマトグラムです。

(a)の条件は特に BrO_3^- の検出に用い、(b)はリン酸、亜リン酸、次亜リン酸の分離分析の場合に用います。(溶離液の pH の関係でこれらリンのオキシ酸は一価の形態をとります)。

リン酸、亜リン酸だけならば図 1 の条件でも分析が可能ですが、図 1 では次亜リン酸は解離度の関係でウォーターディップの中に隠れてしまいます。図 11 の(a)では次亜リン酸は亜リン酸と重なるため、これら 3 種のリンのオキシ酸の分離は、単に酒石酸を溶解させた溶離液での(b)が最適だと言えます。(b)の条件では BrO_3^- と Cl^- の溶出時間はそれぞれ 18 分、22 分になります。一般にこのような酒石酸あるいは図 9 のフタル酸を溶離液した場合、酸性側で用い

るほど陰イオンの溶出は遅れる(分離がよくなる)傾向にありますので、共存陰イオンとの関係で参考になるでしょう。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Anion-SW
(4.6 mm ID × 5 cm)

溶離液：(a) 2 mM 酒石酸 (pH 3.2)
(b) 2 mM 酒石酸 (pH 2.8)

流速：1.2 ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000

12 水道水中の Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} および Ca^{2+} , Mg^{2+} の同時分析

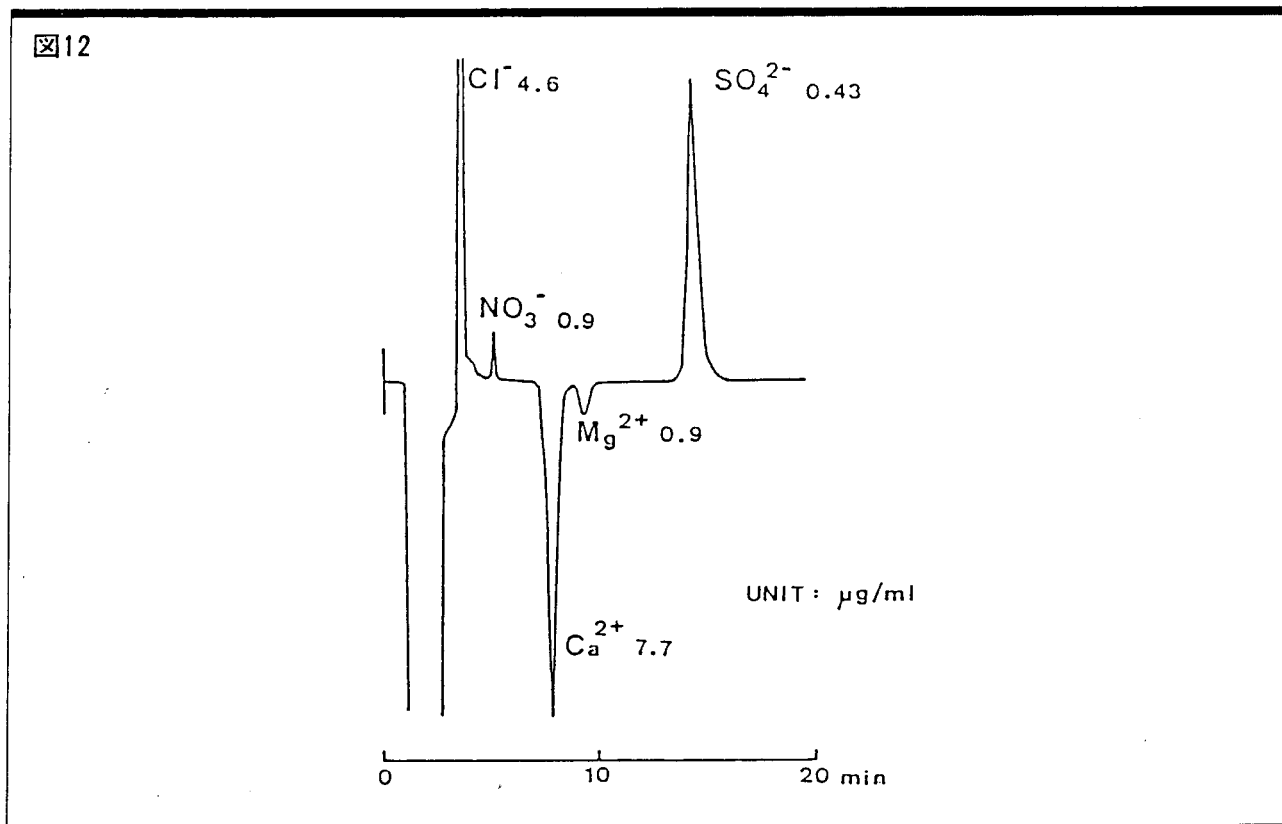


図12は、水道水中の陰イオンである Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} とアルカリ土類金属イオンである Ca^{2+} , Mg^{2+} を同時に検出したクロマトグラムです【M. Yamamoto et al., Analytical Chemistry, 56, 832(1984)】。溶離液にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用い、アルカリ金属イオンとの錯形成により、実際には【 $\text{Ca}(\text{H}\cdot\text{EDTA})$ 】[⊖] および【 $\text{Mg}(\text{H}\cdot\text{EDTA})$ 】[⊖] として分離検出します。

分析条件

カラム: TSKgel IC-Anion-SW
(4.6mm ID × 5cm)

溶離液: 1mMエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (pH6.0)

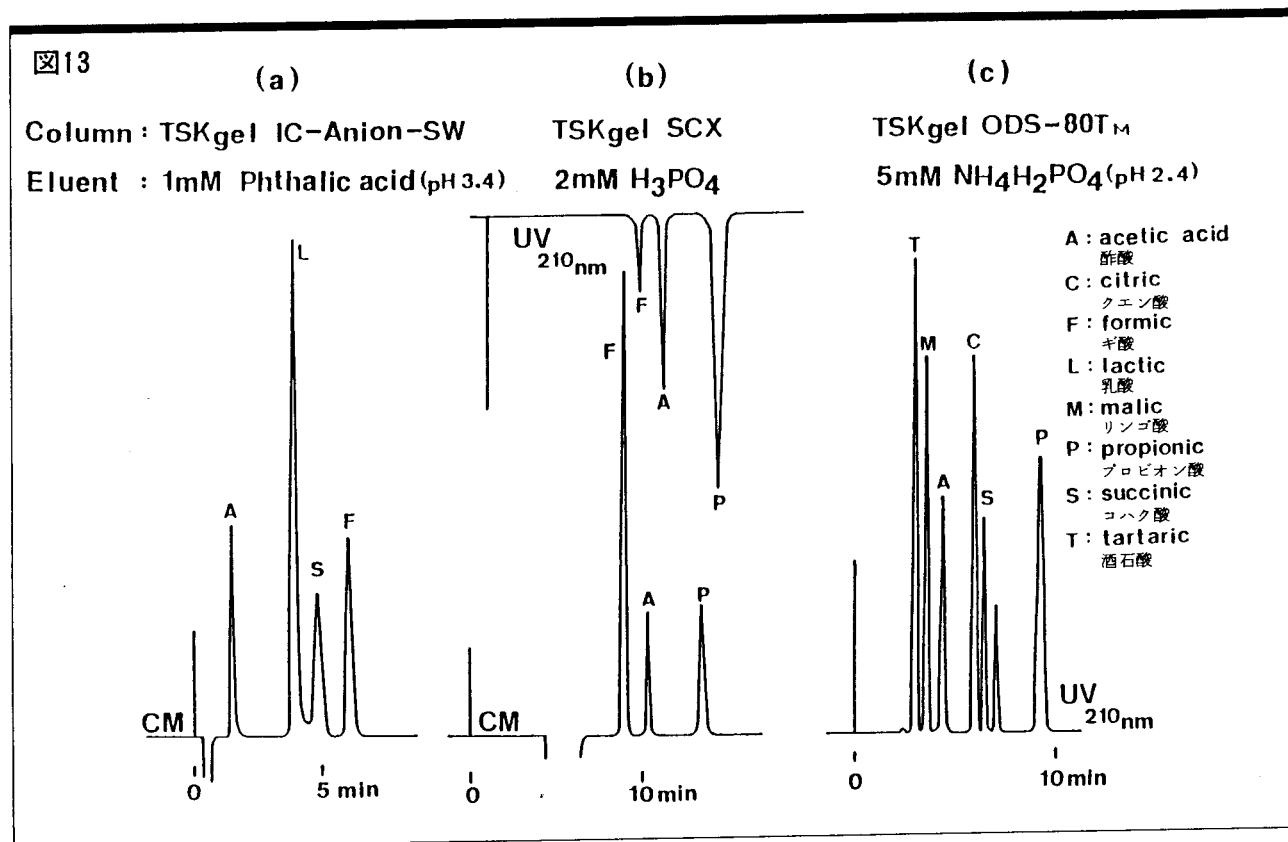
流速: 1.0ml/min

カラム温度: 27℃

注入量: 100 μl

検出器: CM-8000 (5 μSFS)

13 有機酸の分離・検出法



分析条件

カラム: TSKgel IC-Anion-SW

溶離液: 1mMフタル酸 (pH 3.4)

流速: 1.0 ml/min

検出器: CM-8000

溶離液調製法

0-フタル酸 C₆H₄(COOH)₂

166 mgを脱イオン水 1 lに溶解させた後、希KOH溶液によりpHを3.4に調整します。

注) pHの調整は厳密に行ってください。pH3.7でコハク酸とギ酸が重なり、pH4.0でこの2種の有機酸の溶出位置が逆転します。

分析条件

カラム: TSKgel SCX(H⁺)

溶離液: 2mMリン酸

流速: 1.0 ml/min

検出器: CM-8000

UV-8000

分析条件

カラム: TSKgel ODS-80T_M

溶離液: 5mMリン酸二水素アンモニウム (pH 2.4)

流速: 1.0 ml/min

検出器: UV-8000

溶離液調製法

リン酸二水素アンモニウム

NH₄H₂PO₄ 575 mgを脱イオン水 1 lに溶解させた後、濃リン酸 H₃PO₄にてpHを2.4にします。

アイソクラチック（単一溶離液）で有機酸を分析する場合、基本的に3種の分離モードがあります。それらは図13に示すように、(a)陰イオン交換カラム（TSKgel IC-Anion-SW）を用いるイオン交換クロマトグラフィー、(b)陽イオン交換カラム（TSKgel SCX（H⁺））を用いるイオン排除クロマトグラフィー、それに(c)分配・吸着型カラム（TSKgel ODS-80T_M）を用いる逆相クロマトグラフィーに大別することができます。そして、これらは測定対象有機酸と共存物質との関係で選択する必要があります。

(a)イオン交換クロマトグラフィー

この系の特徴は、ギ酸、コハク酸の高感度検出が可能（S/N=2で、検出限界はギ酸5ppb、コハク酸15ppb）ですが、シュウ酸、クエン酸の溶出にかなりの時間を要し、負のシステムピークが20分前後に出現します。〔星野洋右，斉藤浩子，及川紀久雄：分析化学，32，273（1983）〕

(b)イオン排除クロマトグラフィー

この系の特徴は、溶離液としてのリン酸自体にUV吸収がないため低波長側（210nm）でのUVとCMが併用でき、有機酸の同定の信頼性が高まることにあります。また、一価の有機酸であれば、炭素数に比例して溶出が遅れるため制限がありますが帰属の予想ができます。つまり、ギ酸（HCOOH）、酢酸（CH₃COOH）、プロピオン酸（CH₃CH₂COOH）、n-酪酸（CH₃CH₂CH₂COOH）の順に溶出します。しかし、二重結合があると同じ炭素数よりも更に溶出が遅れます。つまり、n-酪酸、アクリル酸（CH₂=CHCOOH）、メタクリル酸（CH₂=C(CH₃)COOH）の順になります。従ってこのような疎水性の強い有機酸をこの系で早く溶出させるには、メタノール、アセトニトリルなどの有機溶媒を溶離液に添加（20% v/vまで）して使用される方が好ましいでしょう。この系において、比較的酸性の強い有機酸（pK_{a1}<3）（クエン酸、酒石酸、シュウ酸など）はクロマトグラムの前端部に

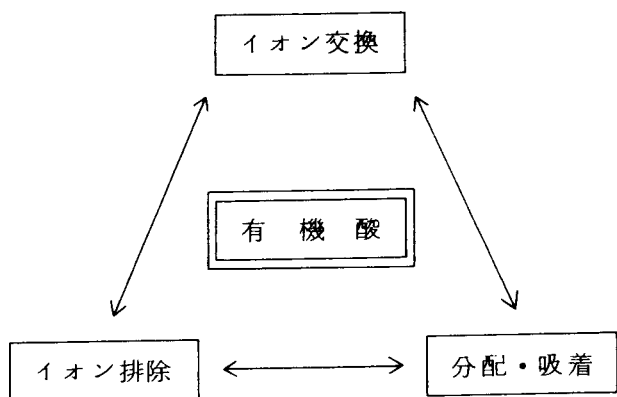
に溶出するため、複雑な組成中でのこれらの有機酸の定量は難かしくなります。

(c)逆相クロマトグラフィー

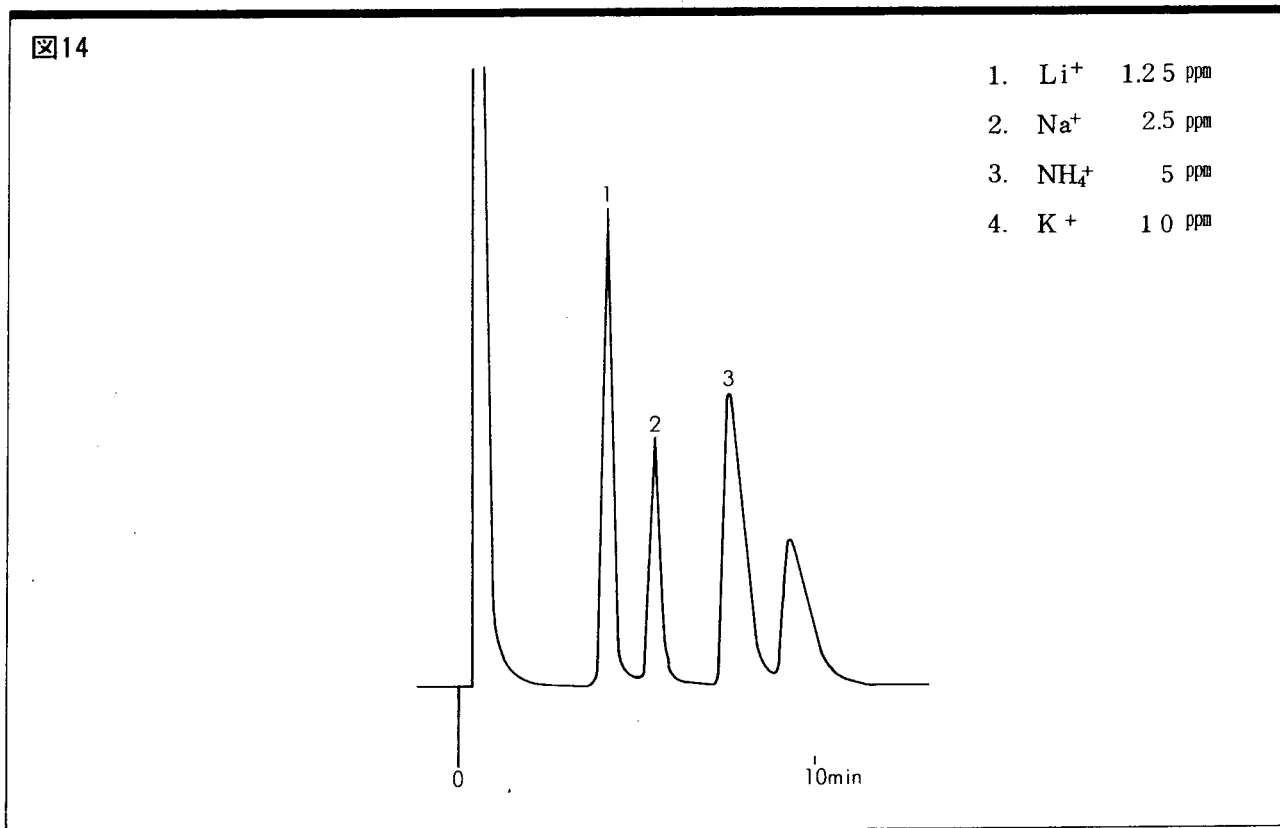
この系の特徴は、ほとんどの有機酸の検出が可能のため、試料中にどのような有機酸が含まれているのかわからない場合は、まずこの系でスクリーニングするのも方法の一つです。

しかしながら、バックグラウンドの電気伝導度が高いためCMとの併用は難かしく、(a)、(b)に比べると感度不足（～数十ppm）です。

ある試料中の有機酸を分析する場合、含まれている種々の有機酸が既知であれば、それに適した分析の設定は比較的容易ですが、それ以外は(b)のような二検出法、あるいは(a)、(b)、(c)のうち少なくとも二つの系による測定でクロスチェックすることにより有機酸の同定を確認するのがよいでしょう。



14 リチウムイオン(Li⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、カリウムイオン(K⁺)の分析



試料中のアンモニウムイオンを含むアルカリ金属イオンを分析する場合、多価陽イオン(Ca²⁺など)が多量に存在している、2mM 硝酸でこれら多価陽イオンを短時間で溶出させることができないために、連続注入すると各アルカリ金属イオンの溶出時間が徐々に短くなる現象が起ります。このような場合には、0.1 M硝酸を2, 3回注入すれば多価イオンは分離カラムより離脱します。

この条件でのリチウム、ナトリウム、アンモニウム、カリウムの検出限界はS/N=3で、それぞれ5, 15, 15, 25 ppbです。

尚、この図14の条件でのモノメチルアミンNH₂CH₃、ジメチルアミンNH(CH₃)₂、トリメチルアミンN(CH₃)₃の溶出時間はそれぞれ、10, 12, 15分です。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Cation(4.6mmID×5cm)
ガードカラムTSKguardcolumn IC-Cを送液ポンプと試料注入バルブの間に接続。

溶離液：2 mM硝酸

流速：1.2 ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μL

検出器：CM-8000(50 μSFS)

15 マグネシウムイオン(Mg²⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)の分析

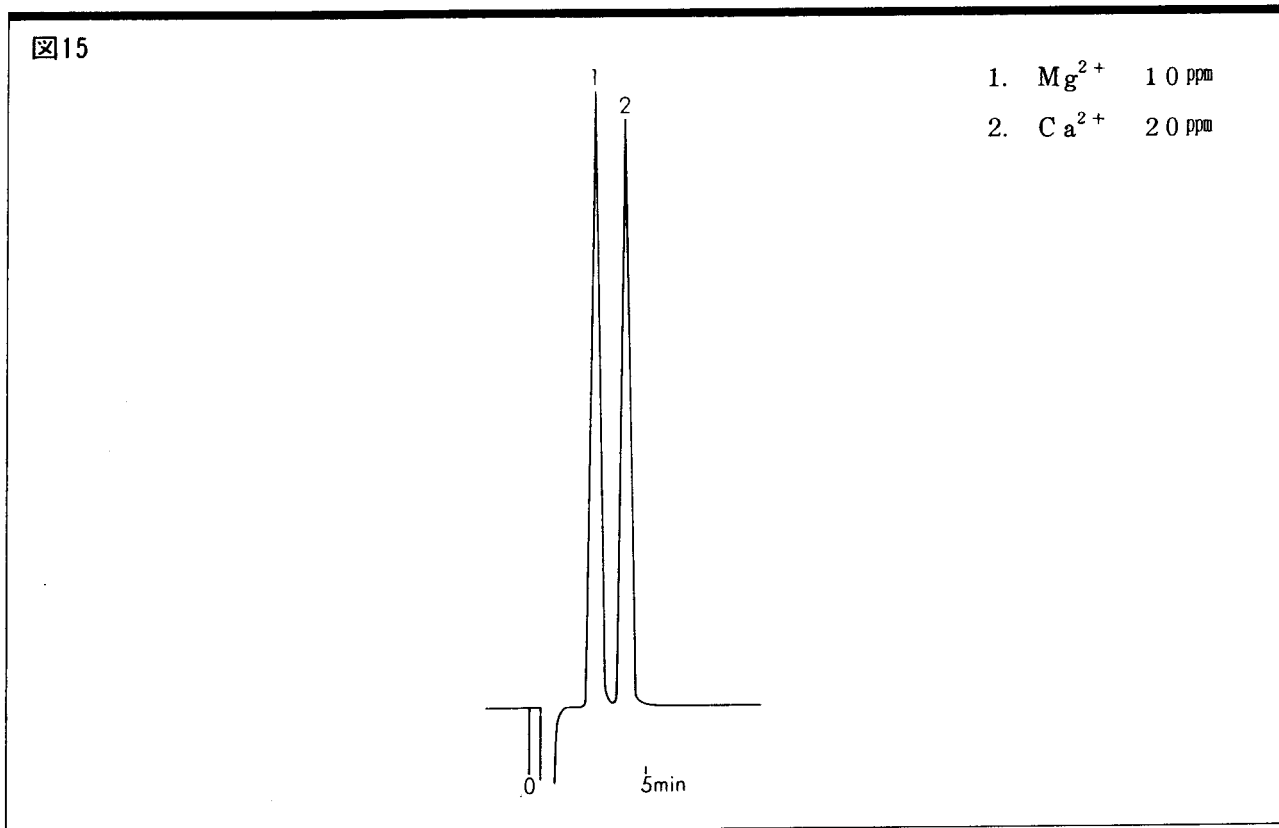


図14と同じカラム(TSKgel IC-Cation)を用い、溶離液をエチレンジアミンと酒石酸の混合系にするとアルカリ土類金属であるマグネシウムとカルシウムが分析できます。

この条件でのマグネシウムとカルシウムの検出限界はS/N=3でそれぞれ25, 50 ppbです。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Cation

溶離液：0.5 mMエチレンジアミン+ 1 mM酒石酸

流速：1.2 ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

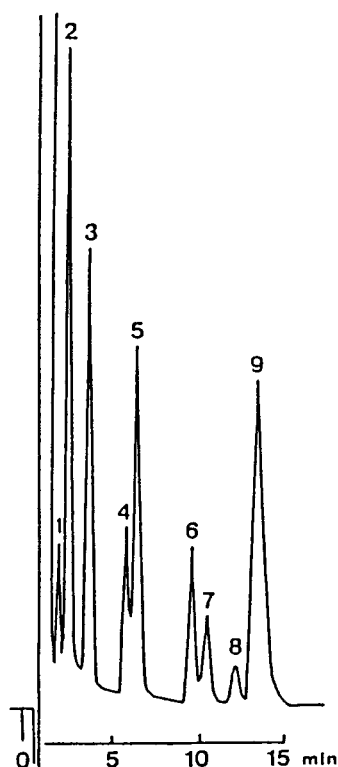
検出器：CM-8000(10 μSFS)

溶離液調製法

無水エチレンジアミンH₂NCH₂CH₂NH₂ 35 μlと酒石酸150 mgを脱イオン水1 lに溶解させるだけで、pHの調整は必要ありません。

16 鉄(III)Fe³⁺, 銅(II)Cu²⁺, ニッケル(II)Ni²⁺, 亜鉛(II)Zn²⁺, コバルト(II)Co²⁺,
鉄(II)Fe²⁺, マグネシウムMg²⁺, カドミウム(II)Cd²⁺およびカルシウムCa²⁺の分析

図16



1.	Fe ³⁺	5 ppm
2.	Cu ²⁺	5 ppm
3.	Ni ²⁺	5 ppm
4.	Zn ²⁺	2 ppm
5.	Co ²⁺	5 ppm
6.	Fe ²⁺	5 ppm
7.	Mg ²⁺	5 ppm
8.	Cd ²⁺	5 ppm
9.	Ca ²⁺	20 ppm

重金属に関する分析では、原子吸光法、キレート滴定法などの手段が確立されており、液体クロマトグラフィーによる分離分析も様々な分離モード(分配・吸着、イオン交換)、検出法(クローメトリー、吸光光度、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール(PAR)などの試薬を用いるポストカラム発色)があります。

陽イオン交換カラムと電気伝導度検出器を組み合わせた測定方法は比較的最近のことです[G. J. Sevensenich and J. S. Fritz; Anal. Chem., 55, 12 (1983)]。

分析条件

カラム: TSKgel IC-Cation-SW(4.6mmID×5cm)

溶離液: 3.5mMエチレンジアミン+10mMクエン酸

流速: 1.2ml/min

カラム温度: 35℃

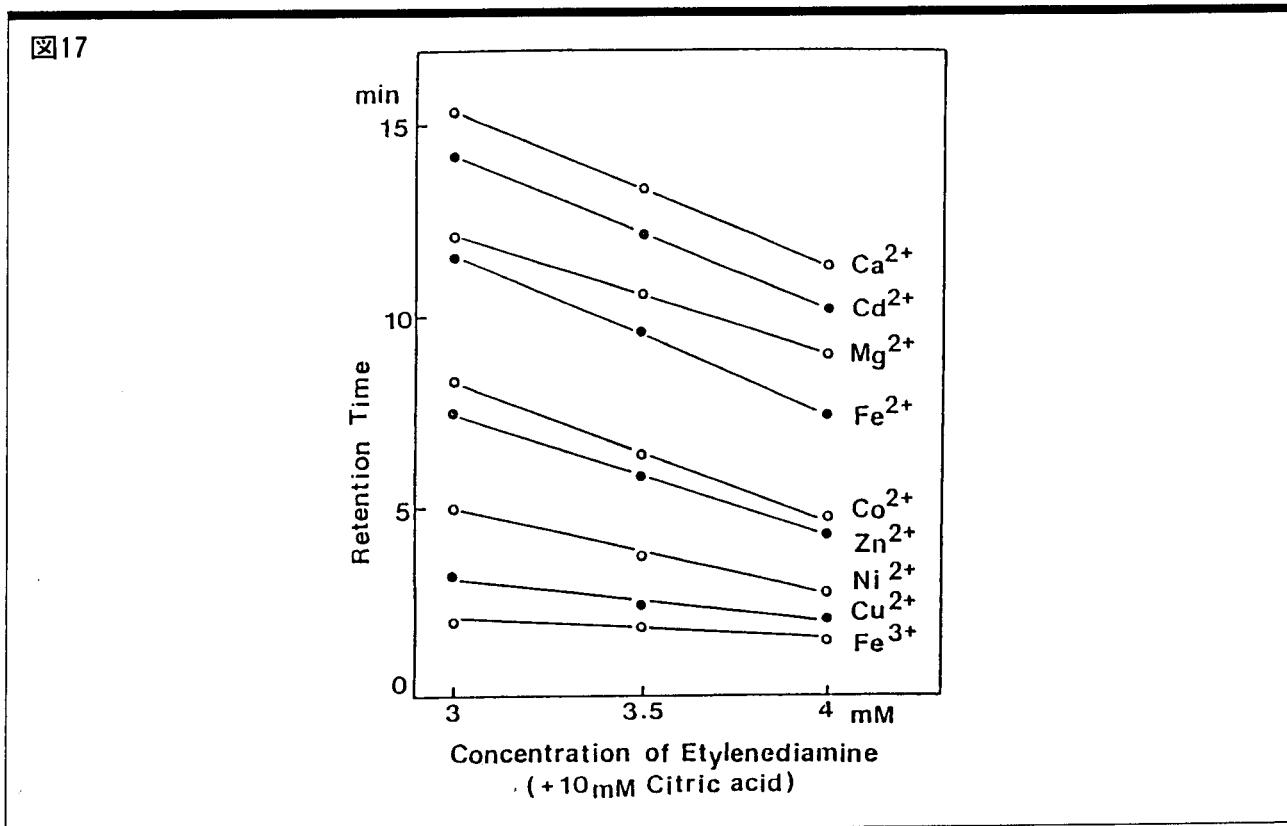
注入量: 100μl

検出器: CM-8000(10μSFS)

溶離液調製法

無水エチレンジアミンH₂NCH₂CH₂NH₂ 245μl
とクエン酸HOOC·CH₂C(OH)(COOH)CH₂COOH 2.10gを脱イオン水1ℓに溶解させるだけでpHの調整は必要ありません。

17 重金属イオンの溶離挙動

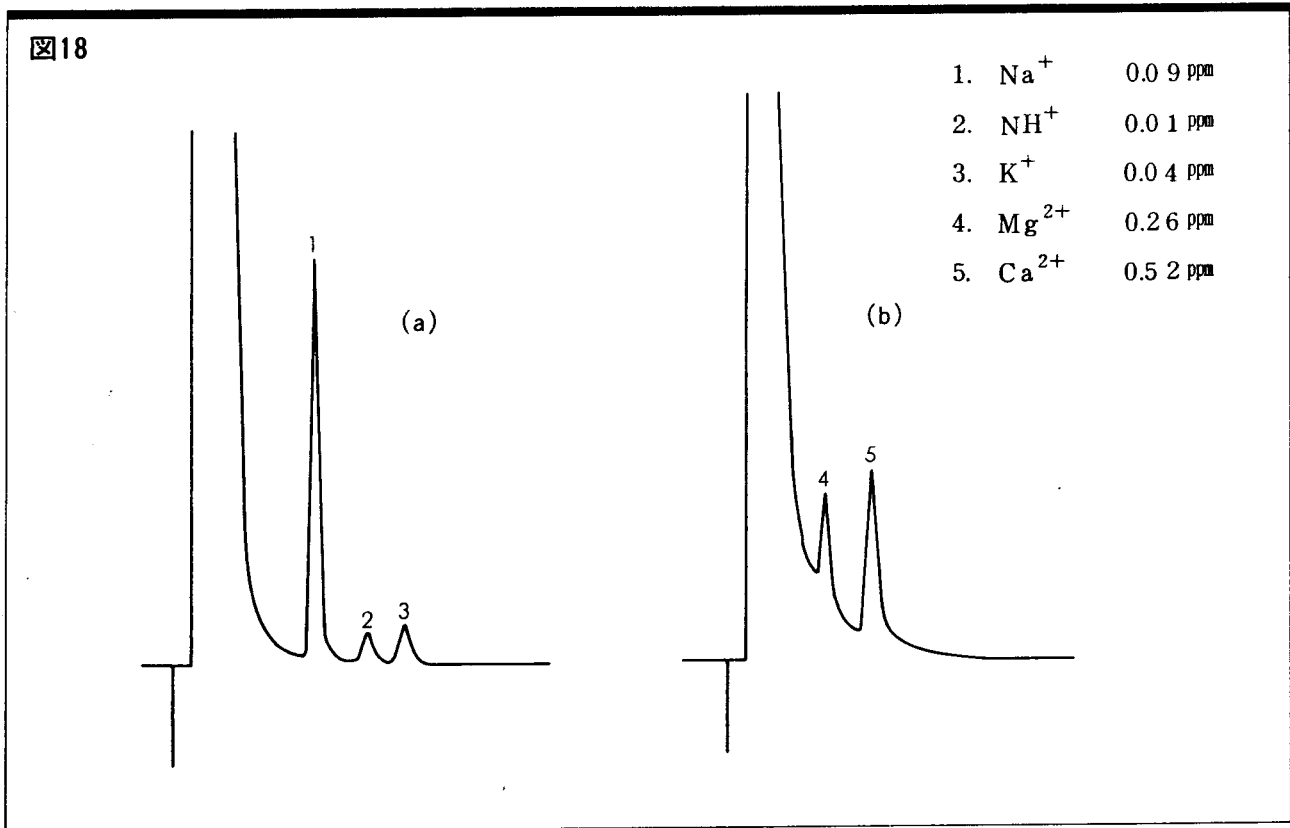


横軸に10mMのクエン酸を固定し、エチレンジアミン濃度を3, 3.5, 4 mMと変化させたときの縦軸に各金属イオンの溶出時間(流速1.2 ml/min)を示したものです。

エチレンジアミン濃度を低くすると金属イオンの溶出が遅れてきます。

一般にイオンクロマトグラフィーで重金属イオンを分析する場合には、クエン酸などの錯形成剤を溶離液組成の一部とし、重金属イオンとクエン酸との錯形成による重金属イオンの見かけの荷電を低下させて、陽イオン交換カラムにて分離分析します。ゲル基材にもよりますが、おおよそ、クエン酸と錯形成能の強い重金属ほど溶出は早くなります。また、同じ重金属イオンであれば溶離液のpHが酸性になるほど錯形成能が弱くなるために、エチレンジアミン濃度を低くする(より酸性になる)ほど、重金属イオンの溶出は遅れてきます。

13 大気吸収液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの分析



分析条件 (a)

カラム：TSKgel IC-Cation(4.6mmID×5cm)
 ガードカラム TSKguardcolumn IC-C
 Cを送液ポンプと試料注入バルブの間に接
 続

溶離液：2 mM硝酸

流速：1.2 ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000

分析条件 (b)

カラム：TSKgel IC-Cation(4.6mmID×5cm)

溶離液：0.5 mMエチレンジアミン+ 1 mM 酒石酸

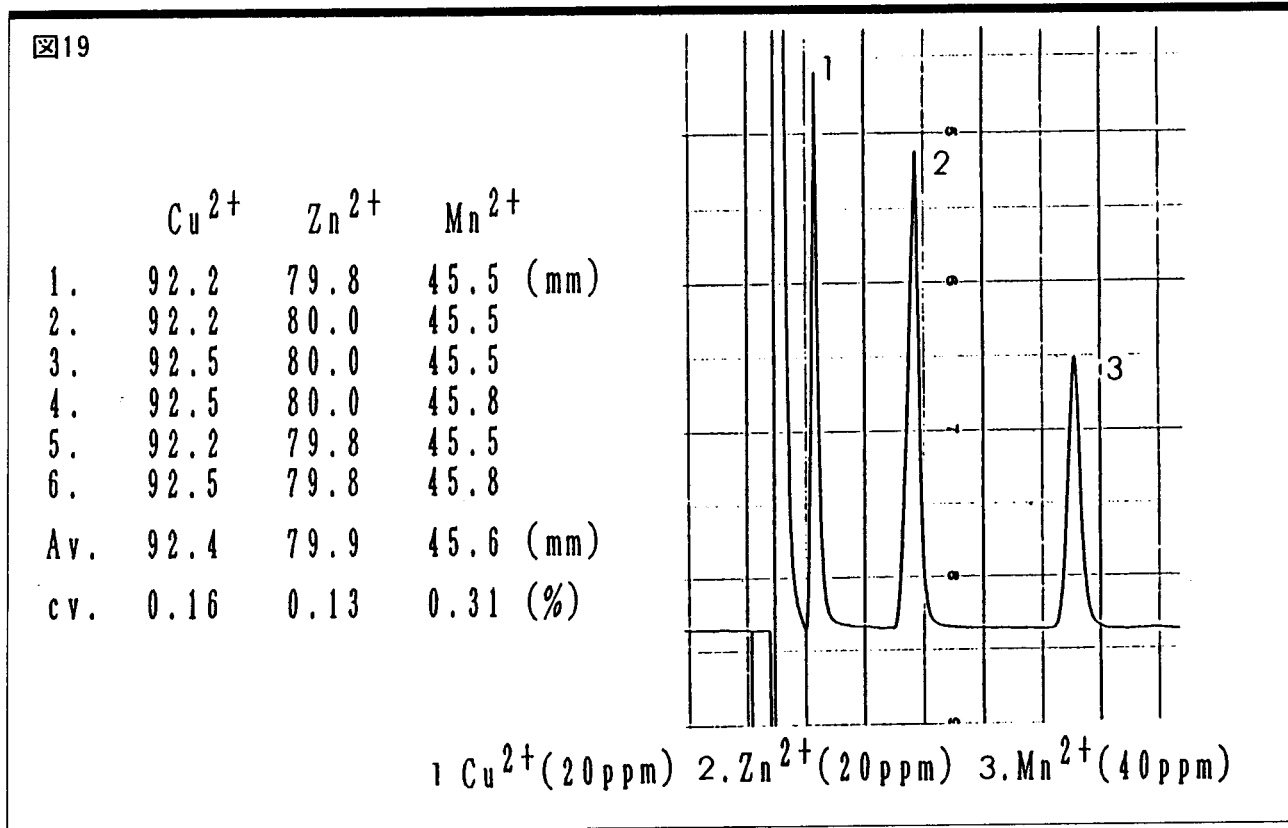
流速：1.2 ml/min

カラム温度：30℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000

19 Cu^{2+} (20ppm), Zn^{2+} (20ppm) および Mn^{2+} (40ppm) のピーク高さでの再現性



分析条件

カラム：TSKgel IC-Cation-SW(4.6mmID×5cm)

溶離液：3.5mMエチレンジアミン+10mMクエン酸

流速：1.2ml/min

カラム温度：35℃

注入量：100μl

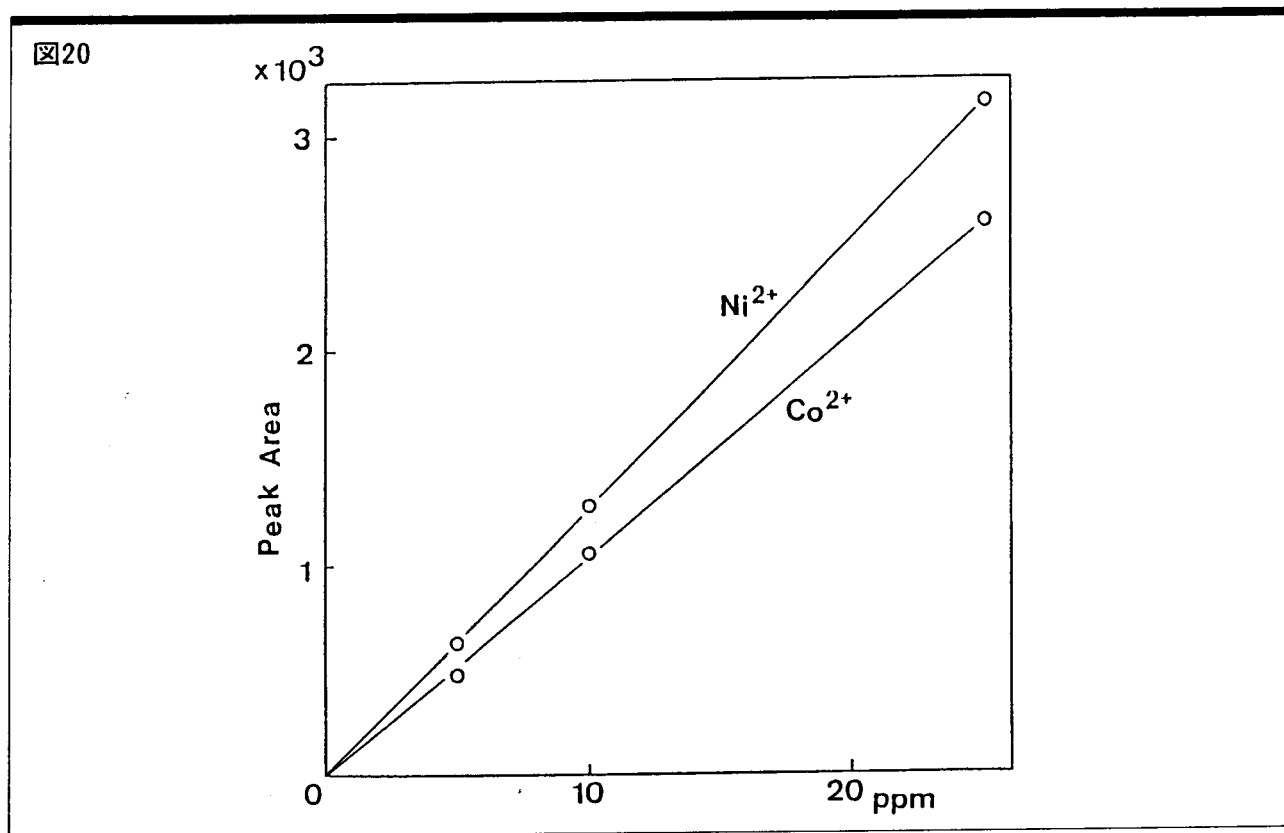
検出器：CM-8000(40μSFS)

水和のエンタルピー $[-\Delta H_h^0 \text{ kJ}(\text{g-ion})^{-1}]$

Fe^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}
5464	2772	2168	2118	2103	2006	1996	1879	1666	1554

錯形成のエンタルピー変化

20 Ni²⁺, Co²⁺の検量線



他の重金属イオンも含めて検出限界は0.1~0.5ppmの範囲になります。

分析条件

カラム：TSKgel IC-Cation-SW(4.6mmID×5cm)

溶離液：3.5mMエチレンジアミン+10mMクエン酸

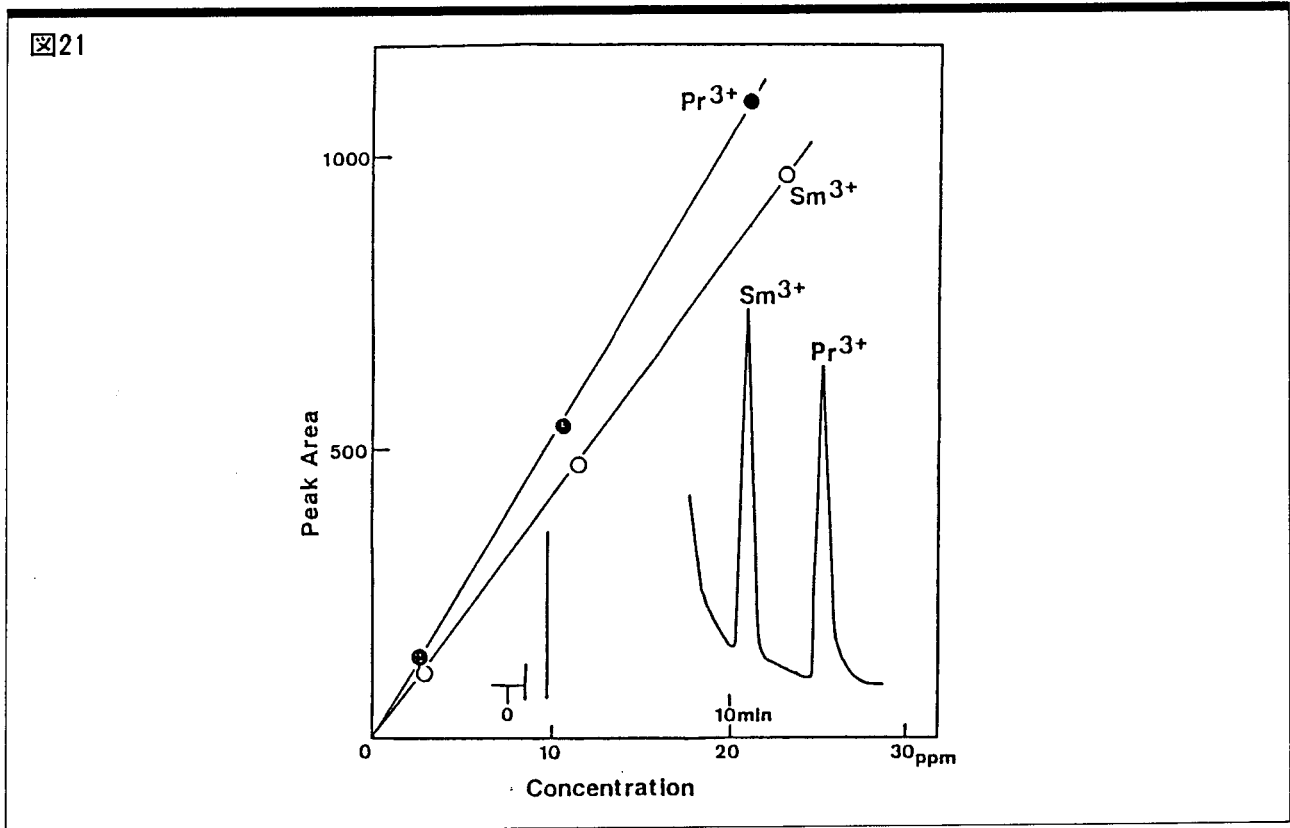
流速：1.2ml/min

カラム温度：35℃

注入量：100μl

検出器：CM-8000(10μSFS)

21 ランタニド系元素のサマリウムSm³⁺とプラセオジウムPr³⁺のクロマトグラムと検量線



分析条件

カラム：TSKgel IC-Cation-SW

(4.6mmID×5 cm)

溶離液：2.5mMエチレンジアミン+ 4 mM 酒石酸

流速：1.2 ml/min

カラム温度：35℃

注入量：100 μl

検出器：CM-8000 (20 μSFS)

周期表

1 H 1.0079																	2 He 4.00260				
3 Li 6.941	4 Be 9.01218															5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.99840	10 Ne 20.179
11 Na 22.98977	12 Mg 24.305															13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.29				
55 Cs 132.9055	56 Ba 137.33	57 /	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	89 Unq /	103 Unq (261)	105 Unp (262)	106 Unh (263)																
		57 La 138.9055	58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9304	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97					
		89 Ac 227.0278	90 Th 232.0381	91 Pa 231.0369	92 U 238.0289	93 Np 237.0482	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)					

22 試料濃縮法

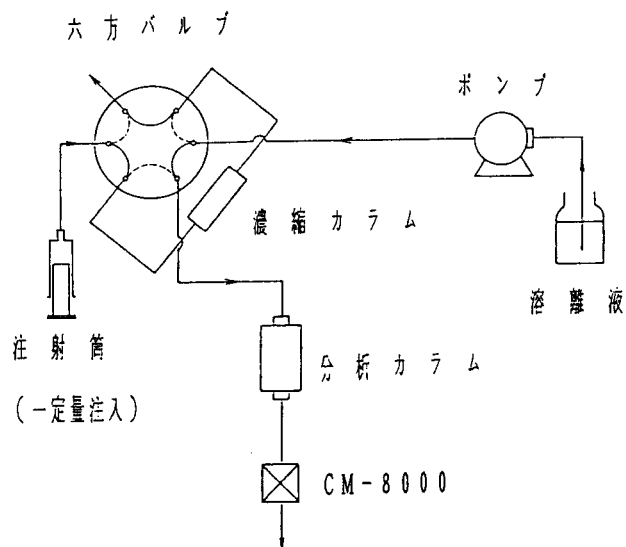
これまでに述べたように、分離カラムと検出器の組み合わせで、種々の無機イオンを分析することが可能ですが、より低濃度のイオンの検出には限界があります。このような高感度分析を可能にする方法の一つに、予め試料中のイオンを分離カラムとは別のカラム（濃縮用）に吸着させておき、バルブの切り換えにより、分離カラムへ導く手段があります。このとき用いる濃縮用カラムには、陰イオン分析の場合には陰イオン交換樹脂を、陽イオン分析の場合には陽イオン交換樹脂が充填されたものになります。濃縮用カラムに試料を注入するにはポンプを使用して、試料を一定時間送液する方法と、接続されているサンプルループ（ $100\mu\text{l}$ ）の代わりに濃縮用カラムを取り付け注射筒にて試料を一定量注入する簡単な方法があります。このような濃縮法により、例えば試料を 1.0ml 、 5.0ml 、 10.0ml 注入することにより $100\mu\text{l}$ のサンプルループを用いたときに比べそれぞれ10、50、100倍の感度の向上が期待できます。しかしながら、試料中に含まれる同じ電荷のイオンが複数ある場合で、しかもそれらの間に極端な濃度差（2ケタ以上）があると、濃度の高いイオンにより濃縮カラムのイオン交換基が満たされ（オーバーロード）測定に支障をきたすこともありますので注意が必要です。図22～25に標準イオンを濃縮して得られたデータを示します。濃縮法は注入バルブのサンプルループの代わりに濃縮用カラムを接続して注射筒にて一定量試料を注入し、バルブの切り換えにより分離カラムへ導きました。

図22は図7と同じ分析条件で、 F^- 100 ppb、 Cl^- 50 ppb、を一定量（1.0、2.0、5.0、10.0 ml）注入して得られたクロマトグラムと検量線データです。

図23は図1と同じ分析条件で、図22と同様に、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} それぞれ100 ppbを一定量（5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 ml）注入して得られたデータです。

図24はアンモニウムイオンを含むアルカリ金属イオンの濃縮データで、図22、23と異なり注入量を固定（5.0 ml）した場合の各濃度における検量線データです。

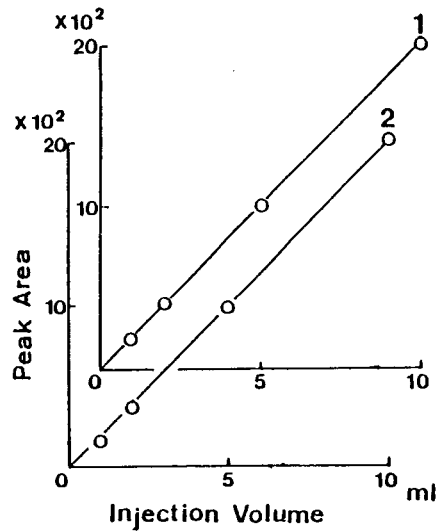
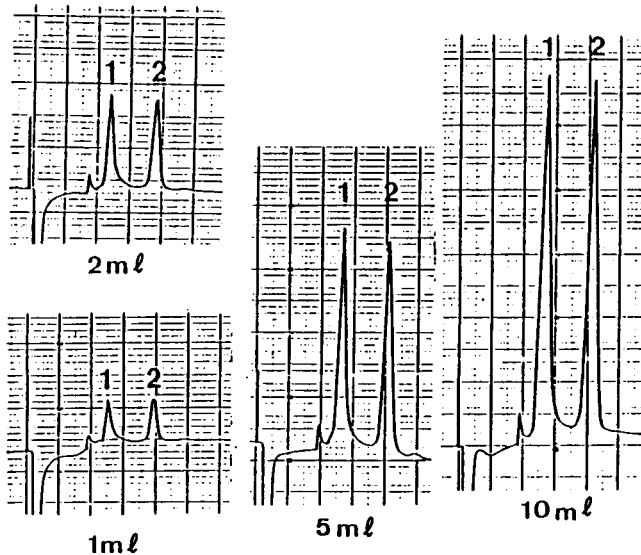
図25は、2価陽イオンの濃縮データで図24と同じ方法によるものです。



22

Peak Area Response vs. Injection Volume
on Concentration Method

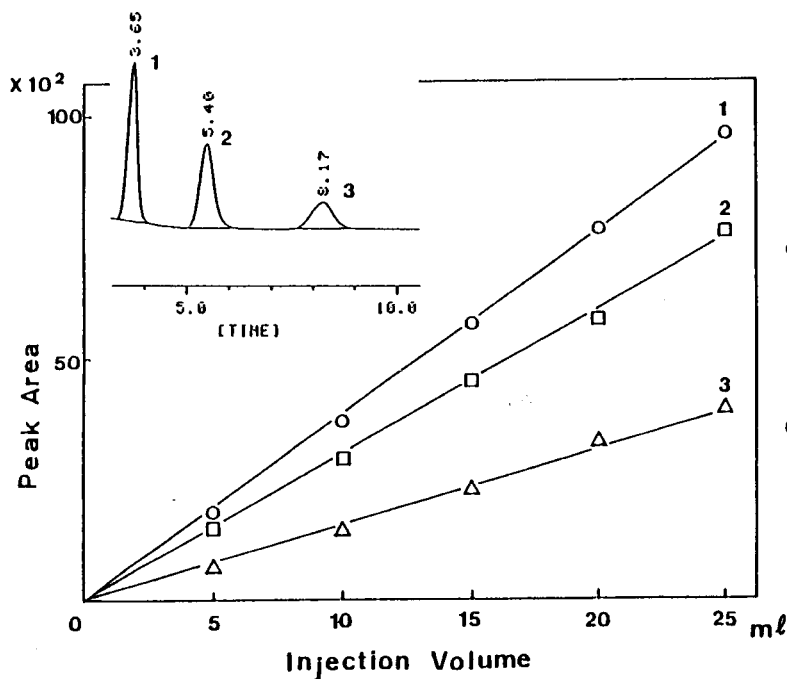
1: F⁻ 100ppb 2: Cl⁻ 50ppb



Column: TSKgel IC-Anion-PW
 Eluent: 0.7mM Octanesulfonate
 50mM Boric acid
 Flow Rate: 1.5 ml/min
 Conductivity Detector: 4μSFS

23

Peak Area Response vs. Injection Volume on Concentration Method

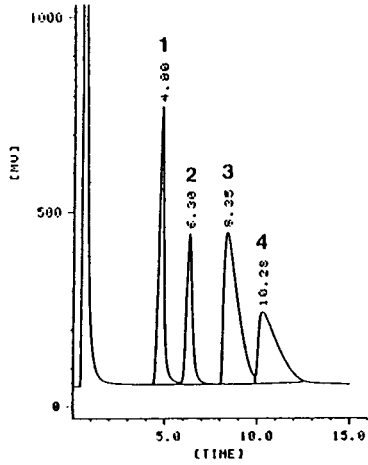


1 : NO₂⁻ 100 ppb
 2 : NO₃⁻ 100 ppb
 3 : PO₄³⁻ 100 ppb

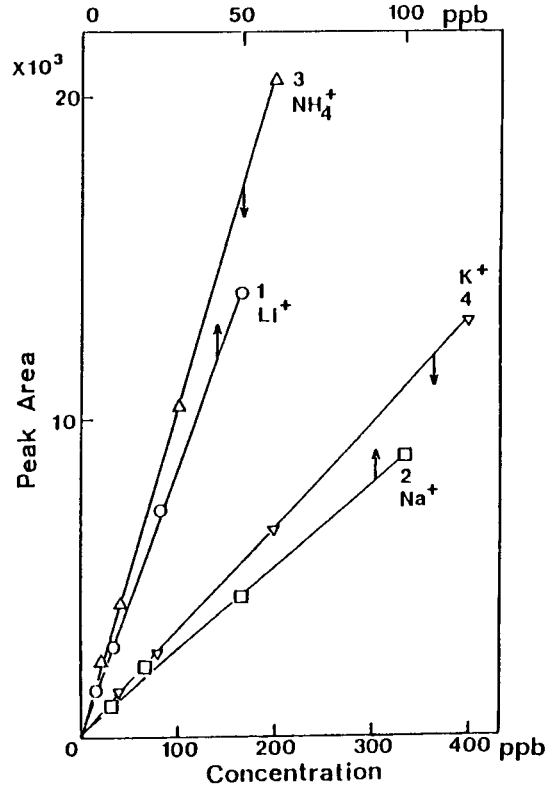
Column: TSKgel IC-Anion-PW
 Eluent: 1.3mM Gluconate
 1.3mM Borax
 30 mM Boric acid
 Flow Rate: 1.5 ml/min
 Conductivity Detector: 10μSFS

24

Trace Detection of Lithium, Sodium, Ammonium and Potassium by using Concentrator column

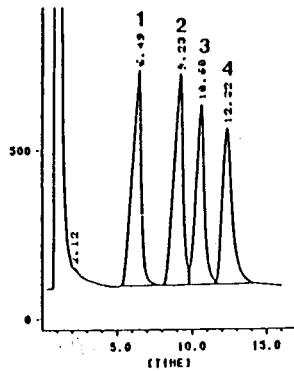
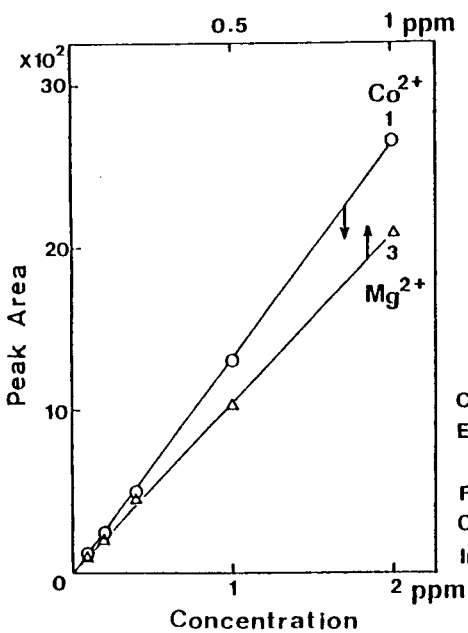


Column : TSKgel IC-Cation
 Eluent : 2 mM HNO₃ , Flow Rate : 1.2 ml/min
 Conductivity Detector : 50µSFS
 Injection Volume : 5 ml



25

Trace Detection of Co²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ by using Concentrator column



Column : TSKgel IC-Cation-SW
 Eluent : 3.5mM Etylenediamine
 10mM Citric acid
 Flow Rate : 1.2 ml/min
 Conductivity Detector: 50µSFS
 Injection Volume : 5 ml

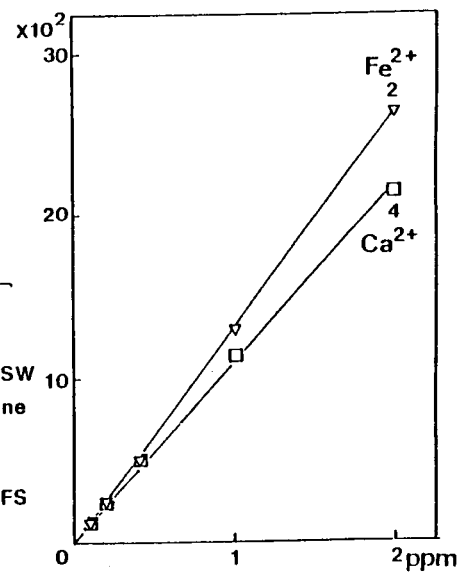


図26 イオン対クロマトグラフィーによるフェロシアン化カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ と
フェリシアン化カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ の分析

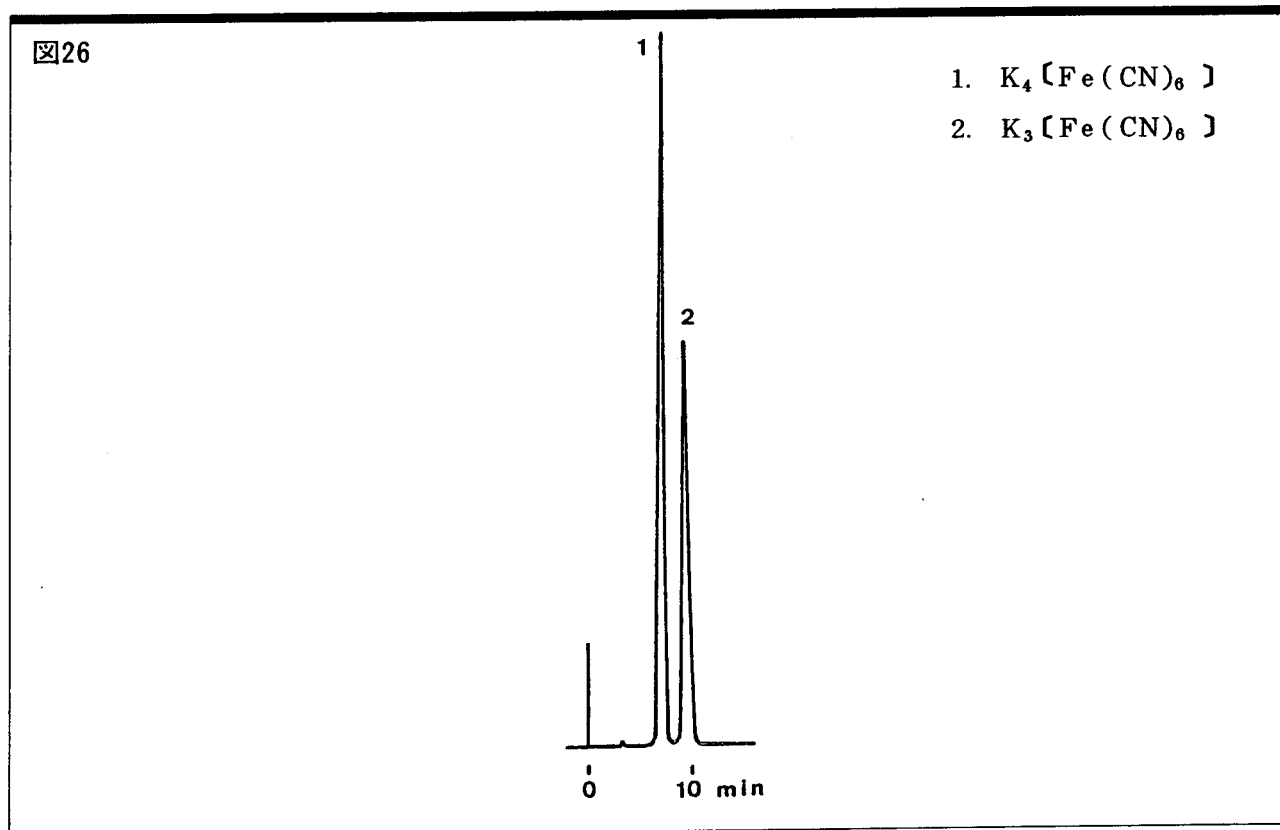
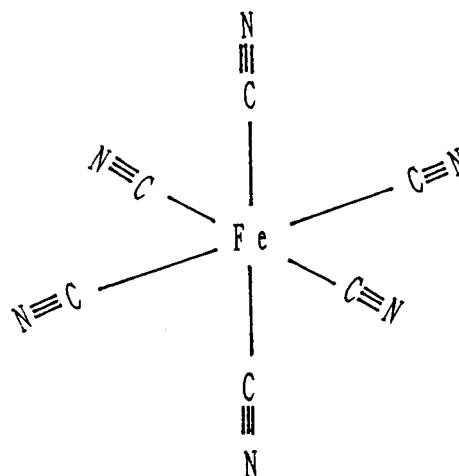


図26は金属シアン錯体として最もポピュラーなフェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムをイオン対クロマトグラフィーで分離したものです。カラムは逆相クロマトグラフィーで汎用性のあるODS系で、溶離液にテトラブチルアンモニウムイオン $[(C_4H_9)_4N]^+$ を含むリン酸緩衝液を使用します。テトラブチルアンモニウムを添加しない条件では、フェロおよびフェリシアンイオンは、クロマトグラムの前端部に溶出します。テトラブチルアンモニウムはイオン対試薬と言われ、溶離液に添加するイオン対試薬の濃度を高くすると、フェロ・フェリシアンイオンの溶出は遅れてきます。

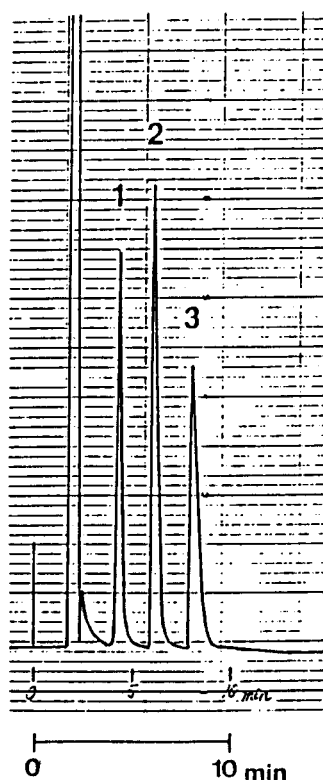
分析条件

カラム：TSKgel ODS-120A(4.6mmID×25cm)
 溶離液：10mM Na_2HPO_4 + 5mM $(C_4H_9)_4N \cdot OH$ / 25% CH_3CN (pH7.9)
 流速：1.0ml/min
 カラム温度：25℃
 注入量：20 μ l
 検出器：UV-8000(215nm)



24 数種の陰イオン界面活性剤の分析

図27



1. $C_8 H_{17} SO_3 Li$
2. $C_{12} H_{25} SO_4 Li$
3. $C_{14} H_{29} SO_4 Li$

図27は、イオン対試薬を用いない通常の逆相クロマトグラフィーで電気伝導度検出法による3種の界面活性剤のクロマトグラムです。UV吸収のないこのような陰イオン性のアルキル硫酸塩の分離・検出にはこの系が最も適しているでしょう。

アルキルベンゼン硫酸塩 (ABS) のようにUVに吸収 ($\lambda = 225 \text{ nm}$ で検出) があるものは、UVとCMの併用が好ましいでしょう。

分析条件

カラム: TSKgel ODS-80T_M (4.6mm ID×15 cm)

溶離液: 0.1M H_3PO_4 / CH_3CN (10/90)

流速: 1.0 ml/min

カラム温度: 30℃

注入量: 5 μl

検出器: CM-8000

■付録

イオンクロマトグラフィー用 TSK-GEL ICタイプ

イオンクロマトグラフィー(IC)用TSK-GELには、ポーラスポリマ型、親水性シリカゲル、親水性ポリマゲルを基材とするものと、非常に多彩で、且つ、種々の優れた特長を有していますので、目的に応じて選択してください。

■特長

TSKgel IC-Anion-PW

- 親水性ポリマゲルを基材とし、第四級アンモニウム基を導入したアニオン交換ゲルです。
- イオン交換容量 30 μ eq/ml bed
- 使用pH範囲 1~12

TSKgel IC-Anion-SW

- 親水性シリカゲルを基材とし、第四級アンモニウム基を導入したアニオン交換ゲルです。
- イオン交換容量 0.4meq/g
- 使用pH範囲 2~8

TSKgel IC-Cation

- ポーラスポリマのスチレン・ジビニルベンゼン共重合体を基材とし、スルホン酸基を導入したカチオン交換ゲルです。
- イオン交換容量 12 μ eq/ml bed
- 使用pH範囲 1~12

TSKgel IC-Cation-SW

- 親水性シリカゲルを基材とし、スルホン酸基を導入した、カチオン交換ゲルです。
- イオン交換容量 0.3meq/g
- 使用pH範囲 2~8
- 全て、4.6mmID×5cmの、プラスチックミニカラムに充填されています。

■主な適用物質

TSKgel IC-Anion-PW

- 一般的な無機アニオン
Ex フッ素、塩素、臭素、硝酸、亜硝酸、リン酸、ケイ酸、硫酸、亜硫酸、炭酸イオンなど

TSKgel IC-Anion-SW

- 一般的な無機アニオン
- 疎水性の強い無機アニオン
Ex ヨウ素、チオシアン酸イオンなど
- 有機酸
Ex キ酸、酢酸、乳酸、コハク酸など

TSKgel IC-Cation

- アンモニウムイオンを含む、アルカル金属イオン
Ex ナトリウム、カリウム、リチウムイオン
- アルカリ土類金属イオン
Ex マグネシウム、カルシウムイオンなど
- アミン
Ex モノ・ジ・トリメチルアミン、エタノールアミンなど

TSKgel IC-Cation-SW

- 遷移金属イオン
Ex 鉄(2価、3価)、2価銅、2価亜鉛、2価ニッケル、2価コバルト、2価マンガン、2価カドミウムイオンなど
- 希土類金属イオン
Ex サマリウム、プラセオジウムイオンなど
- 疎水性の強いアミン類
Ex テトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムイオンなど
- 一般的に親水性シリカゲル基材の充填剤の方が、それ以外の基材の充填剤に比べ、より疎水性の強いイオンに適します。

■一覧表

分析用充填カラム

品名	種類	イオン交換基	交換容量	出荷時 対イオン	出荷時 溶媒	4.6mmID×5cm	
						粒径	品番
TSKgel IC-Anion-PW	アニオン分析用	-NEt ₂ Me ⁺	30±3 μ eq/ml bed	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₃ BO ₃	10 μ m	6837
TSKgel IC-Anion-SW	アニオン分析用	-NEt ₂ Me ⁺	0.4±0.1meq/g	Tartaric ion	メタノール	5 μ m	6839
TSKgel IC-Cation	カチオン分析用	-SO ₃ ⁻	12±2 μ eq/ml bed	H ⁺	HNO ₃	10 μ m	7171
TSKgel IC-Cation-SW	カチオン分析用	-SO ₃ ⁻	0.3±0.1meq/g	H ⁺	メタノール	5 μ m	8055

ガードカラム

品名	種類	イオン 交換基	出荷時 対イオン	出荷時 溶媒	4.6mmID×5cm		備考
					粒径	品番	
TSKguardcolumn IC-A	アニオン分析カラム用	-	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₃ BO ₃	12 μ m	7173	TSKgel IC-Anion用
TSKguardcolumn IC-C	カチオン分析カラム用	-SO ₃ ⁻	H ⁺	HNO ₃	10 μ m	7172	TSKgel IC-Cation用