

イオンクロマトグラフィーにおける陰・陽イオンの 保持挙動と陸水分析への応用

金 井 豊*

KANAI, Y. (1987) Study of retention behaviors of anions and cations in ion chromatography and its application to inland water analysis. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 38 (10), p. 587-600.

Abstract: The retention behaviors were studied systematically in order to determine anion, alkali metal ion, alkaline earth metal ion, transition metal ion, carbonic acid ion and boric acid ion using ion chromatograph.

While it is known that stripping power of eluent increases in the order of $\text{NaOH} < \text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3$ and the eluting order in these eluent is $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{NO}_3^-$, the order of PO_4^{3-} and SO_4^{2-} was changed by the kind and the concentration of eluents. Phosphoric acid ion was shown to exist in the form of not PO_4^{3-} but HPO_4^{2-} in the studied column.

Acid eluents were used for the analysis of alkali metal ions, and ethylene diamine was added for alkaline earth metal ions to accelerate the elution of alkaline earth metal ions.

For the transition metal ion analysis, oxalic acid or 2, 6-pyridinedicarboxylic acid (for the analysis of Fe^{2+} and Fe^{3+}) was used to elute. These ions are assumed to form complexes with eluent ions and did not elute in the order of atomic number, whereas halogen ions, alkali metal ions and alkaline earth metal ions did.

The retention times of organic acids increased with the concentration of eluent (octanesulphonic acid), whereas those of carbonic acid ion and boric acid ion were little changed.

The optimum analytical conditions for various ions in inland water samples are proposed in this study, and the results obtained by using ion chromatograph are shown to be in good accordance with those obtained by colorimetric or atomic absorption techniques.

1. 緒 言

イオンクロマトグラフィーは、溶液試料中の各種イオンを分離定量する分析法であり、1975年に SMALL *et al.* (1975) によって機器分析の一方法として体系化された分析法である。この分析法の特徴は、試料の前処理や分析操作が極めて簡単であること、フッ化物イオン、塩化物イオン、硫酸イオン等の陰イオンの定量では、他のいずれの方法よりも高い感度が得られること等であり、最近では、各種装置や試薬類の開発、改良によって測定可能なイオン種は飛躍的に拡大しつつある(武藤、及川、

1983)。

イオンクロマトグラフィーにおける各種イオンの保持挙動を明らかにすることは、イオン種の同定、及びイオン相互の分離に当たって最適条件を見いだす上で重要なばかりでなく、各種イオンの分離カラム中における相互作用を知る上でも極めて重要な問題である。しかしながら、従来の研究(高嶺ほか、1982; 及川、1980; 中岡ほか、1981)においては、それぞれが分析しようとする陰イオン種の保持挙動を報告しているのみであり、本研究のように多種イオンの保持挙動を詳細かつ系統的に検討した研究結果は報告されていない。

一方、大気試料中の酸性ガスである塩化水素や二酸化イオウの定量法は高嶺ほか(1982)が、鉱泉水試料中の

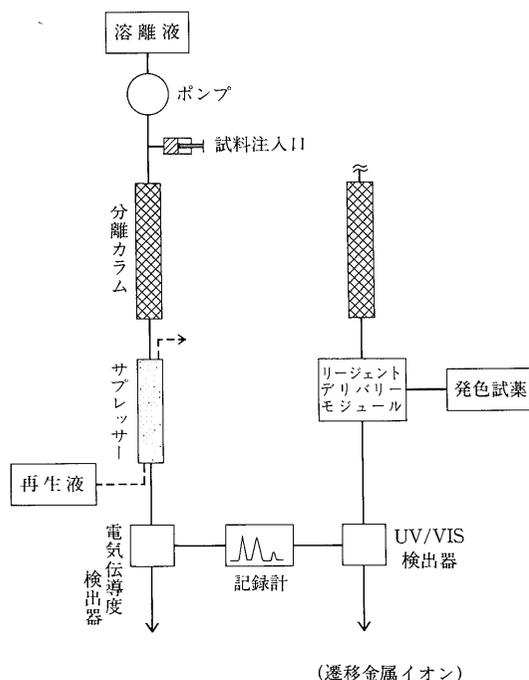
* 技術部

フッ化物イオン, 塩化物イオン, 臭素イオンの定量法は中岡ほか(1981)がそれぞれ研究結果を報告しているが, これらの研究では硝酸イオンやリン酸イオンの分析法についての検討がなく, 更に他の様々な陰・陽イオン種の分析法に関しては全く明らかにされていない。

本研究では, 従来イオンクロマトグラフィーによる分析例の極めて少ない陸水中の遷移金属イオン, 炭酸及びホウ酸イオンをはじめ, 陰イオン, アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオン等を定量するため, 各種イオンの保持挙動を系統的に検討すると共に, 各種イオンの最適分析条件を設定し, 迅速かつ正確な各種イオンの分析方法を確立したのでその結果を報告する。

2. 原理

イオンクロマトグラフは, 分離カラムに溶離液を流し, 注入した試料中のイオン, 溶離液及びカラム内の充填物との相互作用の程度の差を利用して, 複数のイオンを順次カラムから溶出させ, それを検出する装置である。そのブロックダイアグラムを, 第1図に示した。分離カラム内での相互作用の仕方によって, イオン交換型(陰イオン, 陽イオン), イオン排除型(炭酸・ホウ酸など)



第1図 イオンクロマトグラフのブロックダイアグラム
Fig. 1 Block diagram of ion chromatograph.

などがある。分離カラムの後のサプレッサーカラムは, 溶離液の組成を電気伝導度の低いものに変えて, 後に続く電気伝導度検出器のバックグラウンドを下げるものである。検出部は, 各イオンの電気伝導度が異なることを利用した電気伝導度検出器の他に, 遷移金属イオンの場合には発色試薬を加えてその吸光度の変化をみる紫外・可視検出器も用いられている。

3. 装置及び試薬

3.1 装置

イオンクロマトグラフは, DIONEX 社製イオンクロマトグラフ 4010 i を用いた。分析用のカラムには, 対象とするイオンに応じて次のカラムを用いた。

陰イオン: HPIC AG-4 A 50 mm × 4 mm,

AS-4 A 250 mm × 4 mm

アルカリ金属・アルカリ土類金属イオン: HPIC

CG-3 50 mm × 4 mm, CS-3 250 mm × 4 mm

遷移金属イオン: HPIC CS-5 250 mm × 4 mm

炭酸・ホウ酸・有機酸イオン: HPIC AS-1
250 mm × 9 mm

なお, 遷移金属イオン以外の測定においては, サプレッサーとしてメンブランサプレッサーを使用した。

また, 検出器には同社製電気伝導度検出器及び紫外・可視検出器(波長 520 nm)を用いた。遷移金属イオンの測定では, 発色試薬を混合させるためにリジェントデリバリーモジュール(RDM)を使用した。

ピークの記録には, 日立クロマトデータ処理装置 D-2000 を使用し, 保持時間の測定の他にピーク面積や高さの計算を行った。

3.2 試薬

溶離液に用いた炭酸水素ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 塩酸, エチレンジアミン(EDAと略す), シュウ酸, 酢酸ナトリウム, 水酸化リチウム, 2, 6-ピリジンジカルボン酸(PDCAと略す)等は, 市販の特級試薬から 1 M もしくは 0.1 M の溶液にしたのち, 所定の濃度にして使用した。オクタンスルホン酸(OSAと略す)は DIONEX IONSEP C 2 0.1 M 溶液を水で希釈して使用した。

再生液の硫酸(陰イオン用), 水酸化テトラメチルアンモニウム溶液(TMAOHと略す: アルカリ金属, アルカリ土類金属イオン用), 水酸化テトラブチルアンモニウム溶液(TBAOHと略す: 炭酸・ホウ酸イオン用)は, 市販されている溶液を水で希釈して使用した。

発色試薬の PAR 試薬は, 同仁化学研究所製ドータイト PAR (4-(2-ピリジルアゾレゾリンノール)) を 3

M NH₄OH · 1 M 酢酸に溶かして 0.4 mM とし、使用の都度調製した。

陰イオンの標準溶液は、市販の特級試薬の NaF, NaCl, NaNO₂, KBr, KNO₃, KH₂PO₄, K₂SO₄, KI 等から 1000 ppm の溶液を調製し、適宜それを薄めて標準溶液系列とした。陽イオンの標準溶液系列には、原子吸光分析用に調製した 1000 ppm の標準溶液を薄めて使用した。また、鉄 (II) は、硫酸第一鉄アンモニウムから調製した。

4. 実験及び結果と考察

4.1 各種イオンの保持挙動

4.1.1 陰イオン

陰イオンの分析には、水酸化物イオンや炭酸系の溶離液が用いられている。HPIC AS-4 A 分離カラムにおいて、溶離液として用いた水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムの濃度を変えたときの、フッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、臭素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン等の保持時間の変化を第 2 図に示した。ハロゲンイオンでは、通常の陰イオン交換樹脂でそうであるように原子番号の順に保持時間が大きくなっている。フッ化物イオンなどの 1

価の陰イオンの溶出順序は溶離液の種類や濃度を変化させても変わらないが、硫酸イオンやリン酸イオンはこれと異なる挙動を示している。すなわち第 2 図で両者は 1 価イオンと異なる傾きを持ち、溶離液の濃度が高くなると 1 価の硝酸イオン等よりも先に溶出する。さらに、炭酸水素ナトリウムと、水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムとでは両者の順序が逆転する。

このような各種イオンの保持挙動を知ることは、イオン相互の分離の良い分析条件を見いだすのに有用であるばかりでなく、イオンが分離カラムの中でどのような作用を受けていたかを知ることができる。

一般に、イオン交換反応が n 価のイオンと m 価の溶離液イオンの間で行われているとすると、イオン選択係数 K と交換容量及び溶離液イオンの間には、

$$K = k^m [\text{Eluent}]^n / [\text{Capacity}]^n \dots \dots \dots (1)$$

なる関係式が成り立っている (武藤, 及川, 1983)。ここで k はキャパシティファクターで、

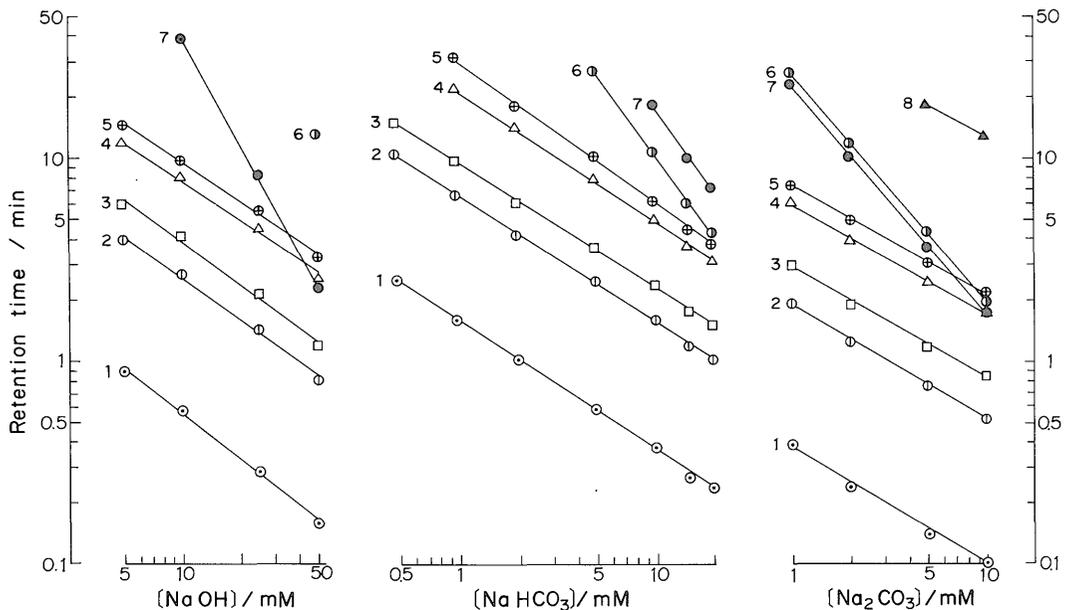
$$k = (t_R - t_0) / t_0 = t / t_0$$

t_R: みかけの保持時間

t₀: カラム中を溶離液が通過する時間

t = t_R - t₀: 保持時間

である。(1) 式の対数をとって書き直すと、



第 2 図 各種陰イオンの保持挙動 (HPIC AS-4 A)

Fig. 2 Retention behaviors of anions.

- 1 ⊙ : F⁻ 2 ⊖ : Cl⁻ 3 □ : NO₂⁻ 4 △ : Br⁻ 5 ⊕ : NO₃⁻ 6 ⊖ : PO₄³⁻ 7 ● : SO₄²⁻
8 ▲ : I⁻

$\log(t) = -n/m \log(\text{Eluent}) + \text{Const.} \dots (2)$
 すなわち、保持時間の対数と溶離液濃度の対数とは直線関係にあり、その傾きはイオンの価数と溶離液イオンの価数との比に等しい。第1表には、第2図から求めた各イオンの傾きを推定される理論値と共に示した。溶離液に水酸化ナトリウムを用いた場合、理論値よりも小さな値となった。これは、溶離液が空気中の二酸化炭素を吸収して生じた炭酸イオンの影響と考えられる。炭酸水素ナトリウムの場合も同様な傾向にある。また、リン酸イオンは硫酸イオンと同一の傾きを有しており、カラムの中では3価の PO_4^{3-} ではなく、 HPO_4^{2-} という2価の状態にあるためと推定される。炭酸ナトリウムを溶離液とした場合も、2価である。リン酸のこのような挙動は、及川(1980)が指摘しているように、リン酸の解離定数を用いた計算で pH 8-12 の領域において2価の状態が優勢であることと矛盾しない。

各種溶離液の溶離能力の強さについてみると、水酸化ナトリウム<炭酸水素ナトリウム<炭酸ナトリウム という一般に良く知られた順になっている。一般にクロマ

トグラフ分析では、1-20分間に溶出するのが望ましいが、測定すべきイオンによって溶離液の種類及び濃度を選択することが肝要である。例えば、主に分析したいイオンがフッ化物イオンの場合には溶離能力の弱いものを、ヨウ素イオンの場合には逆に強いものを使用すれば良いことが分かる。

本研究に使用した装置のマニュアルでは、炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム系の溶離液を推奨している。その保持挙動を検討した結果を第3図に示した。炭酸水素ナトリウムの炭酸ナトリウムに対する量比を大きくすると、リン酸イオンが硝酸イオンと硫酸イオンの間を少しずつ硝酸イオンの方に移動することが分かる。及川(1980)もポリスチレン系陰イオン交換樹脂における陰イオンの挙動を報告しているが、それによると1mM炭酸水素ナトリウム・2mM炭酸ナトリウムでリン酸イオンと硝酸イオンとが逆転している。分離間隔からみると、本カラムの方が優れていると考えられる。

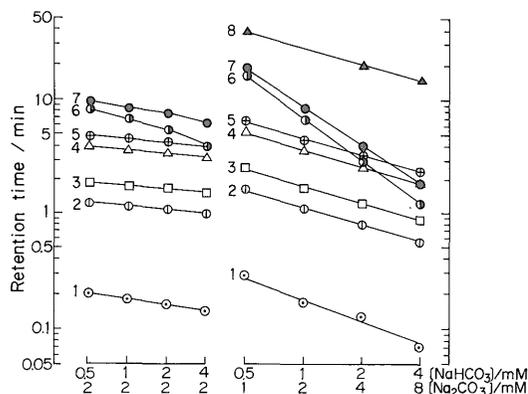
4.1.2 アルカリ金属・アルカリ土類金属イオン

これらの陽イオンの分析に、溶離液として、Ba

第1表 各種分離カラムにおける保持時間-溶離液濃度関係図の傾き

Table 1 Slope of diagram between retention time and eluent concentration in various separation columns.

カラム	溶離液 (m 価)	イオン種 (n 価)	計算値 (n/m)	実験値 (傾き)
HPIC AS-4A	NaOH pH>11 (m=1)	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ (n=1)	1.0	0.68~0.75
		SO_4^{2-} (n=2)	2.0	1.8
	NaHCO ₃ pH 7~9 (m=1)	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ (n=1)	1.0	0.62~0.71
		SO_4^{2-} (n=2)	2.0	1.3
		PO_4^{3-} { HPO_4^{2-} (pH 8~12, n=2) PO_4^{3-} (pH> 12, n=3) }	2.0 } 3.0 }	1.3
	Na ₂ CO ₃ pH~11 (m=2)	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{I}^-$ (n=1)	0.5	0.49~0.59
SO_4^{2-} (n=2)		1.0	1.1	
PO_4^{3-} { HPO_4^{2-} (pH 8~12, n=2) PO_4^{3-} (pH> 12, n=3) }		1.0 } 1.5 }	1.1	
HPIC CS-3	HCl (m=1)	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ (n=1)	1.0	0.97~1.0
	HNO ₃ (m=1)	"	1.0	1.0
	H ₂ SO ₄ (m=1)	"	1.0	0.90~0.92
	EDA・25 mM HCl (m=2)	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ (n=1) $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (n=2)	0.5 1.0	0.38~0.53 0.82~0.88
	EDA・10 mM 酒石酸 (m=2)	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (n=2)	1.0	1.0 ~1.1
HPIC CS-5	シュウ酸 pH 4 (m=2)	$\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ (n=2) Mn^{2+} (n=2)	1.0 (MX_2^{2-}) ?	0.78~1.1 1.8
	PDCA・LiOH pH 5.4 (m=2)	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (n=2) Fe^{3+} (n=3)	1.0 (MX_2^{2-}) 0.5 (MX_2^-)	1.0 ~1.3 0.63
	PDCA・AcONa・AcOH (m=2) pH 4.4	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (n=2) Fe^{3+} (n=3)	1.0 (MX_2^{2-}) 0.5 (MX_2^-)	0.85~0.92 0.51



第3図 炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム系における陰イオンの保持挙動 (HPIC AS-4 A)

Fig. 3 Retention behaviors of anions in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ eluent system.

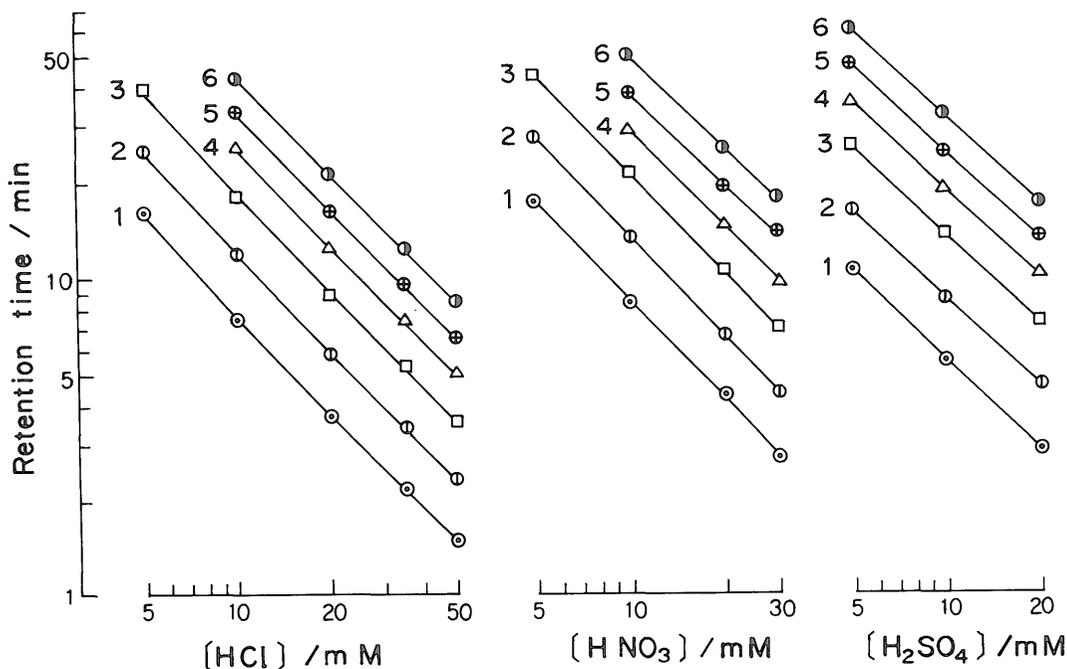
- 1 ○: F^- 2 ⊙: Cl^- 3 □: NO_2^-
 4 △: Br^- 5 ⊕: NO_3^- 6 ⊙: PO_4^{3-}
 7 ●: SO_4^{2-} 8 ▲: I^-

(NO_3)₂, BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 等の金属塩を使用する例 (NORDMEYER *et al.*, 1980) も報告されているが, サプレッサーの連続使用が困難なために, 一般には酸の溶離

液が使用されている. HPIC CS-3 分離カラムにおけるアルカリ金属イオンの塩酸や硝酸, 硫酸に対する保持挙動を第4図に示した. この条件ではアルカリ金属イオンの他にアンモニウムイオンも分析でき, 微量アンモニウムイオンの分析に大変有用である. いずれの溶離液も類似した傾向を示しており, また, 原子番号順に溶出している. 第4図における直線の傾きはほぼ1である (第1表 参照). このことは, (2)式で論じたようにカラム内ではいずれの場合も1価の水素イオンが溶離作用をしていると考えられる.

アルカリ土類金属イオンの保持挙動を第5図に示した. アルカリ土類金属イオンの場合は, 酸のみによる溶離は困難で, m-フェニレンジアミンや EDA 等を添加して溶離し易くする. 従来, m-フェニレンジアミンがアルカリ土類金属イオンの分析に使用されてきたが, その使用によってカラム内の樹脂が着色し同一カラムでのアルカリ金属イオン分析を困難にすることが報告 (及川, 1980; 実政ほか, 1983) されており, 本研究ではEDAを使用した.

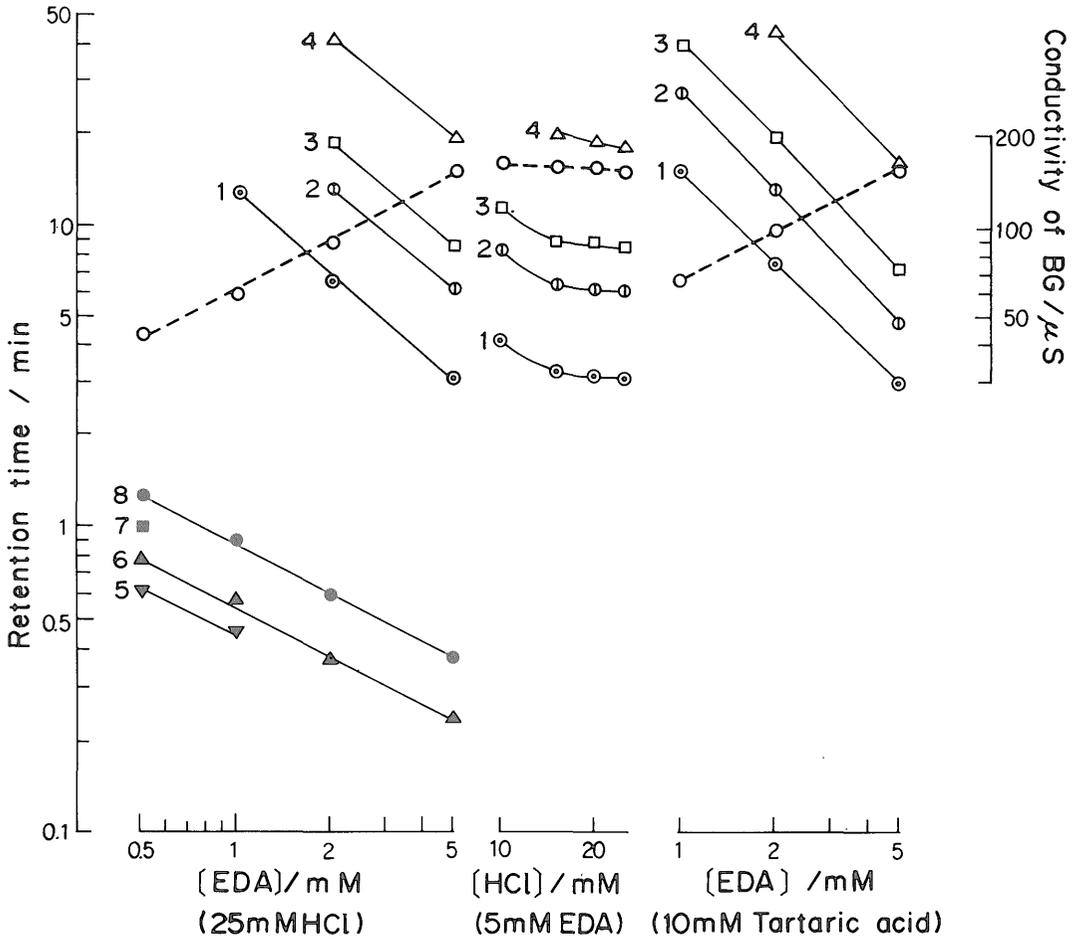
EDA 濃度が一定のとき, 保持時間は酸濃度にそれほど影響されず, 逆に酸濃度一定で EDA 濃度を変えたときには保持時間が直線的に変化することから, EDA



第4図 アルカリ金属イオンの保持挙動 (HPIC CS-3)

Fig. 4 Retention behaviors of alkali metal ions.

- 1 ○: Li^+ 2 ⊙: Na^+ 3 □: NH_4^+ 4 △: K^+ 5 ⊕: Rb^+ 6 ⊙: Cs^+



第5図 アルカリ土類金属イオンの保持挙動 (HPIC CS-3)

Fig. 5 Retention behaviors of alkaline earth metal ions.

1 ⊙ : Mg²⁺ 2 ⊙ : Ca²⁺ 3 □ : Sr²⁺ 4 △ : Ba²⁺ (5 ▼ : Li⁺ 6 ▲ : Na⁺ 7 ■ : NH₄⁺
8 ● : K⁺) --- ⊙ --- : バックグラウンド電気伝導度

濃度が溶離に関係していることが分かる。更に、第5図の直線の傾きは2価のアルカリ土類金属イオンにおいて0.8-1.1, 1価のアルカリ金属イオンは0.4-0.5であり(第1表), EDAが2価のイオンとして作用しているものと考えられる。溶離液として塩酸の代わりに酒石酸は用いることができたが、クエン酸では検出器におけるバックグラウンドが高く、測定には向かなかった。

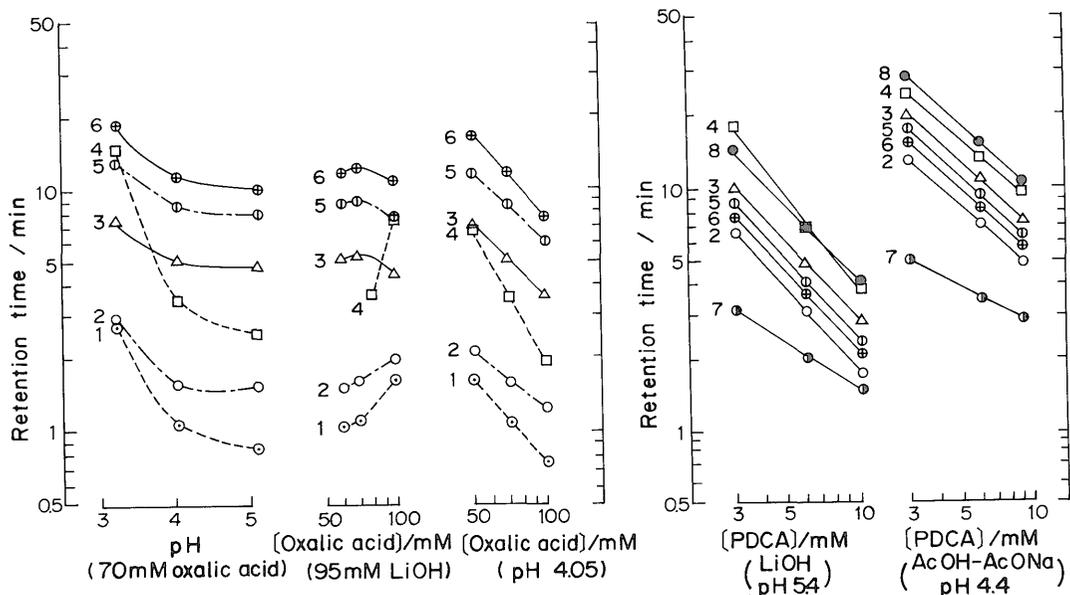
4.1.3 遷移金属イオン

本研究に用いられた分離カラム (HPIC CS-5) は陰イオン交換部位と陽イオン交換部位とを合わせ持っており、溶離液の種類によって分析可能なイオンが異なる。

溶離液にシュウ酸溶液 (LiOH で pH 調整) を使用したときの鉛, 銅, コバルト, 亜鉛, ニッケル, マンガ

ン等の保持挙動を第6図左に示した。この図に示されるように、保持挙動に及ぼす影響は同一 pH においてはシュウ酸濃度によるものが大きい。第1表に示した直線の傾きの値から推定すると、遷移金属イオンはシュウ酸イオンが二つ配位した錯体を作って溶離しているものと考えられる。マンガンと鉛は他の遷移金属イオンと異なった挙動をみせており、第6図左でもマンガンとコバルト、亜鉛との逆転が見られている。シュウ酸濃度が低い条件ではこの pH 領域でもさらにニッケルとの逆転及び銅と鉛の逆転が見られている。

溶離液に PDCA を用いると鉄の2価と3価の分析ができる。その保持挙動を同じく第6図右に示した。PDCA 溶液 (LiOH で pH 調整) では、マンガンが他と異なる

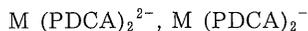


第6図 遷移金属イオンの保持挙動 (HPIC CS-5)

Fig. 6 Retention behaviors of transition metal ions.

1 ○ : Pb²⁺ 2 ○ : Cu²⁺ 3 △ : Co²⁺ 4 □ : Mn²⁺ 5 ⊙ : Zn²⁺ 6 ⊕ : Ni²⁺ 7 ⊖ : Fe³⁺
8 ● : Fe²⁺

る挙動を示しており、鉄 (II) との逆転が見られる。しかし、PDCA 溶液 (酢酸・酢酸ナトリウムで pH 調整) では、そうした傾向は見られない。同一 pH での変化を見ると、溶離には PDCA が作用していることが分かる。直線の傾きは、第1表に示したように2価の遷移金属イオンでおおよそ0.9, 3価の鉄イオンで0.5となっている。このことから PDCA は M²⁺, M³⁺ のイオンに対してそれぞれ



というように2分子配位した6配位構造をしているものと推定される。

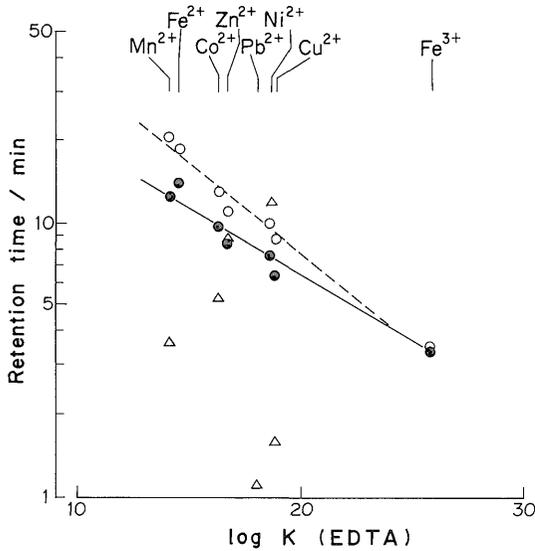
今まで述べてきたハロゲンイオンやアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンでは、その溶出順は同じ価数のイオンの場合は原子番号順であった。しかし、遷移金属イオンの場合にはそうした傾向は見られない。遷移金属イオンの PDCA との錯体生成定数が不明なので EDTA (エチレンジアミン四酢酸) の錯体生成定数を代用すると、その対数と保持時間の対数とが逆相関関係にあり (第7図), 錯体を生成しやすいイオンほど早く溶離していることが分かる。従って、PDCA の場合には原子番号順ではなく錯体の生成しやすさが溶出順を決めていると考えられる。しかし、シュウ酸の場合は相関が見られ

ず、EDTA とは異なる作用の仕方と考えられる。

4.1.4 炭酸・ホウ酸・有機酸イオン

炭酸のような弱酸のイオンの分析には、今まで述べてきたイオン交換と異なり、DONNAN 排除に基づく分離が利用される。即ち、強解離性のイオンは通さず分子状の物を通す膜からカラム充填物ができており、非解離の分子は膜の内部に留まり溶出が遅れるのである。OSA を溶離液とした時のこれらのイオンの保持挙動を第8図に示した。

硫酸イオンは強解離性のイオンの代表であり、分離カラムに留まらないためその保持時間は OSA の濃度に影響されない。他のイオンでは、酢酸等の有機酸イオンは OSA の濃度変化に対して大きく変化しているが、炭酸・ホウ酸イオンはあまり変化が見られない。これは、炭酸・ホウ酸の解離定数がかなり小さい (炭酸 pK=6.35, ホウ酸 9.23, ギ酸 3.75, 酢酸 4.76, プロピオン酸 4.87) ために、溶離液濃度が変化しても解離状態があまり変化しないためではないかと考えられる。OSA の濃度を 0.1-1 mM と変化させると液の pH は 5-3 と変化しており、有機酸の解離が少なくなって保持時間が長くなっていることが分かる。



第7図 遷移金属イオンの保持時間と錯体生成定数(K)との関係

Fig. 7 Relationships between retention time of transition metal ions and complex formation constant (K).

- △: 70 mM シュウ酸/LiOH (pH 4.1)
- : 6 mM PDCA/AcOH · AcONa (pH 4.5)
- : 6 mM PDCA/LiOH (pH 4.4)

4.2 分析条件

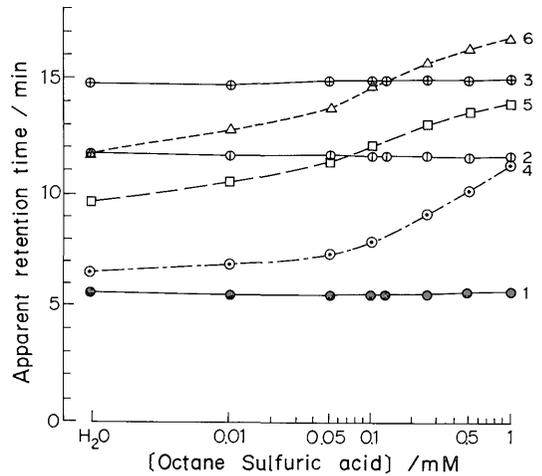
4.2.1 陰イオン

できるだけ多くのイオンの分析を考え、溶離液の組成は 1 mM 炭酸水素ナトリウム・2 mM 炭酸ナトリウムとした。再生液には 0.025 N 硫酸を用いたが、その流速を 0.3 ml/m から 4.3 ml/m まで変えてもバックグラウンドの変化は僅か(16.1-15.4 μS)、ピーク面積の変化もほとんどなかった。これは、サブレッサーに容量の大きいメンブランサブレッサーを使用しているためと考えられる。

4.2.2 アルカリ金属・アルカリ土類金属イオン

アルカリ金属イオン分析の場合の溶離液は、鉍酸の中では硫酸が一番溶離能が高かったが、高濃度になるとバックグラウンドを下げるのが困難であったため塩酸を用いることにした。濃度を高くすると、分析時間が短縮されピーク高さも大きくなるが、50 mM ではアンモニウムイオンを除いてピーク高さの減少が見られたので、これらを考慮して 25 mM 塩酸を溶離液とした。

サブレッサーには、次に述べるアルカリ土類金属イオンの場合と同様に 70 mM TMAOH を使用した。



第8図 炭酸・ホウ酸・有機酸イオンの保持挙動 (HPICE AS-1)

Fig. 8 Retention behaviors of carbonic acid, boric acid and organic acid ions.

- 1 ●: SO_4^{2-} 2 ○: ホウ酸イオン
- 3 ⊕: 炭酸イオン 4 ⊙: ギ酸イオン
- 5 □: 酢酸イオン 6 △: プロピオン酸イオン

アルカリ土類金属イオンの場合の溶離液には、EDA を錯形成剤として塩酸及び酒石酸で検討したが、塩酸の方がマグネシウムとカルシウムとの分離が良いので、5 mM EDA・20mM 塩酸とした。

4.2.3 遷移金属イオン

鉄を分析しない場合には、シュウ酸を溶離液にするが、マンガンと銅、コバルトとの分離を考慮して、70 mM シュウ酸・100 mM LiOH (pH 4.2に調整)を使用した。鉄を分析する場合には、マンガンと鉄(II)との分離を考慮し、6 mM PDCA・50 mM 酢酸・50 mM 酢酸ナトリウムとした。

発色試薬の PAR 濃度は、0.4 mM とした。RDM における流速を 0.1 から 0.7 ml/m まで変えると、ピーク高さ及びピーク面積共に鉛、ニッケル、マンガンは初め少し増加するが、全体的にはいずれのイオンも減少傾向にあり、特にピーク面積においてその変化は大きかった。これは、溶離液と発色試薬とが混合するとピークとして検出されるべきイオンフラクションの濃度が薄まるためピーク高さが低くなり、さらに検出部における通過時間が短くなるためにピーク面積が減少するものと考えられる。ピークの安定性を考慮すると、RDM の流速は 0.5 ml/m 程度が適当であった。

4.2.4 炭酸・ホウ酸・有機酸イオン

実際の試料で重要な分析項目は、炭酸とホウ酸である。これらの保持時間は OSA の濃度に余り影響されないの
で薄い溶離液で充分であるが、有機酸のピークと重なる
可能性があるため、0.5 mM OSA を溶離液に用いるこ
とにした。サプレッサーに用いた 5 mM TBAOH は、
空気中の炭酸の影響を受け易いので、炭酸のみを主に分
析する場合にはサプレッサーを取り外して、水を溶離液

とすることができる。しかし、その場合の検量線の直線
性はあまり良くなかった。

以上の検討結果から、最適分析条件を第 2 表右端のよ
うに定めた。

4.3 検量線

数種のイオンについて繰り返し測定精度を調べたと
ころ、第 3 表で明らかのように、ピーク高さからピーク面

第 2 表 各種イオンの検出限界と検量線の直線域上限及び分析条件

Table 2 Detection limits, upper limits of linearity ranges and analytical conditions for various ions.

イオン種	検出限界/ppm (SN 比=3)	検量線の直線域上限/ppm		分 析 条 件
		ピーク高さ	ピーク面積	
F ⁻	0.002	6	30	カラム: HPIC AS-4 A
Cl ⁻	0.003	4	20	溶離液: 1mM NaHCO ₃ ・2mM Na ₂ CO ₃
NO ₂ ⁻	0.01	50	100	流速: 1.5 ml/m
Br ⁻	0.03	5	20	再生液: 0.025 NH ₂ SO ₄
NO ₃ ⁻	0.03	20	20	電気伝導度検出器
PO ₄ ³⁻	0.07	100*	200*	
SO ₄ ²⁻	0.06	125*	250*	
Li ⁺	0.003	20	20	カラム: HPIC CS-3
Na ⁺	0.006	100	100	溶離液: 25 mM HCl
NH ₄ ⁺	0.04	100*	200	流速: 1.0 ml/m
K ⁺	0.03	200*	200	再生液: 70 mM TMAOH
Rb ⁺	0.06	—	100	電気伝導度検出器
Cs ⁺	0.07	—	100	
Mg ²⁺	0.04	10	—	カラム: HPIC CS-3
Ca ²⁺	0.07	20	100	溶離液: 5 mM MEDA・20 mM MHC1
Sr ²⁺	0.2	200	250	流速: 1.0 ml
Ba ²⁺	0.6	100	—	再生液: 70 mM MTMAOH 電気伝導度検出器
Pb ²⁺	0.5	50	50	カラム: HPIC CS-5
Cu ²⁺	0.009	10	10	溶離液: 70 mM シュウ酸・100 mM LiOH
Mn ²⁺	0.02	5	10	流速: 1.0 ml/m
Co ²⁺	0.01	5	10	発色液: 0.4 mM RAR, 0.5 ml/m
Zn ²⁺	0.02	10	50	UV/VIS 検出器 520 nm
Ni ²⁺	0.02	10	10	
Fe ³⁺	0.005	5	10	カラム: HPIC CS-5
Cu ²⁺	0.02	10	25	溶離液: 6 mM PDCA・50 mM AcOH
Ni ²⁺	0.04	50	50	・50 mM AcONa
Zn ²⁺	0.07	10	50	流速: 1.0 ml/m
Co ²⁺	0.02	5	10	発色液: 0.4 mM PAR, 0.5 ml/m
Mn ²⁺	0.2	50	50	UV/VIS 検出器 520 nm
Fe ²⁺	0.07	10	50	
BO ₃ ³⁻	0.3	25	25	カラム: HPICE AS-1
CO ₃ ²⁻	0.09	50	100	溶離液: 0.5 mM OSA
				流速: 0.8 ml/m
				再生液: 5 mM TBAOH
				電気伝導度検出器

* 検量線が一次式の直線でない。

第3表 ピーク面積及びピーク高さのくり返し再現性

		Table 3 Precisions of peak area and peak height measurements.										
イオン		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
濃度 (ppm)		6	8	20	20	40	50	40	10	20	50	100
σ (%)	ピーク面積	0.55	1.2	2.2	1.9	1.2	1.8	1.6	1.5	1.5	2.4	3.0
	ピーク高さ	1.1	0.95	0.81	0.99	0.86	0.74	0.89	0.42	0.66	0.33	0.39

5回くり返し

F⁻~SO₄²⁻: カラム HPIC AS-4A 溶離液 1mM NaHCO₃・2mM Na₂CO₃ 流速 1.5 ml/m

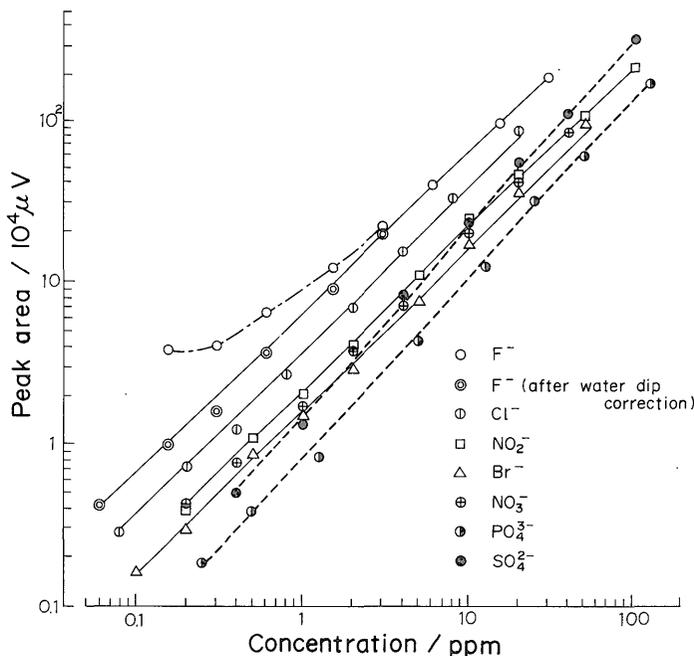
Mg²⁺~Ba²⁺: カラム HPIC CS-3 溶離液 5mMEDA・20mMHCl 流速 1.0 ml/m

積の変動はいずれにおいても3%以内であった。また、両者の間ではフッ化物イオンを除きピーク高さの方が再現性に優れていた。しかし、ピーク高さはカラムや装置の影響を受け易く長時間の使用には注意が必要であり、また、一般にピーク高さの検量線はピーク面積の検量線よりも直線範囲が狭い欠点を有している。一方でまた、面積計算は低濃度で不正確になりやすいこともあり、一概にどちらが良いともいえないが、試料中のイオン濃度に応じて高濃度の場合はピーク面積を、低濃度の場合にはピーク高さを用いた方が良いと思われる。本研究では、特に断わらない限りピーク面積を使用することにした。

各種イオンの検量線のうち、陰イオンのものを第9図

に示した。この図で、フッ化物イオンは低濃度で検量線が曲がっているが、これは water dip といわれる水などによる負のピークの影響である。水のみによるクロマトグラムを演算処理によって差し引き、得られたピークで求めた検量線(◎で示してある)では低濃度まで直線性が良い。リン酸イオンや硫酸イオンの検量線は、第9図の両対数グラフで直線となっているが、その傾きは1ではなかった。その理由は明らかでないが、単純な一次の関係式では表せられないことになる。しかし、せまい濃度範囲ならば直線としてさしつかえない。他の陰イオンは、20-100 ppmの濃度範囲まで直線性がなかった。

アルカリ土類金属イオンでも、両対数グラフでは直線



第9図 陰イオンの検量線 (フルスケール=30 μS)

◎は water dip 補正後の F⁻ のピーク

Fig. 9 Calibration curves for anions (◎ indicates F⁻ peak after water dip correction).

であったがその傾きは1よりも大きく、単純な一次式ではない。溶離液に5 mM EDA・10 mM 酒石酸を使用して得られた検量線も一次式ではなかった。アルカリ土類金属イオンの分析においては、対数検量線を使用するのがよい。

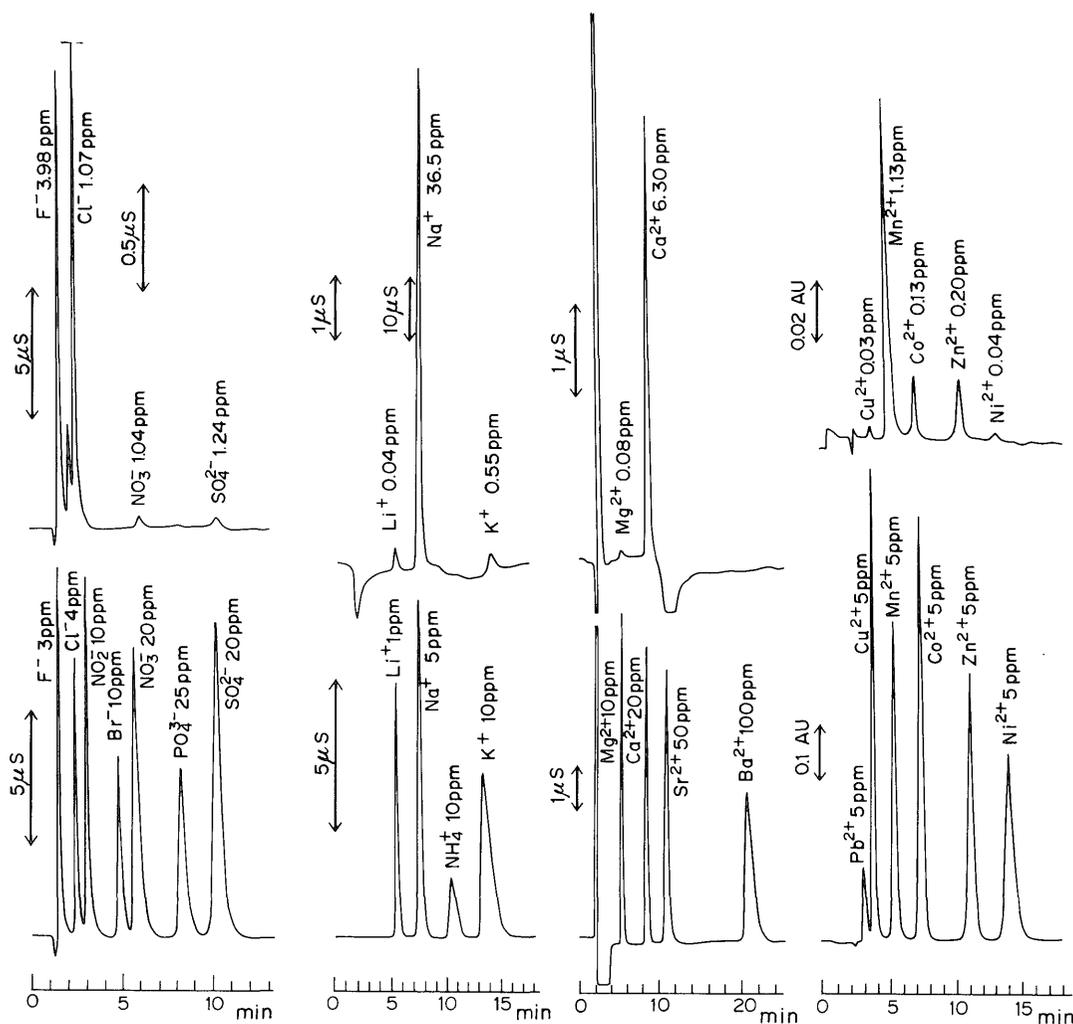
これらのイオンの他にも今回分析を行った各種イオンについて、検量線で直線性が認められた濃度範囲の上限をまとめて第2表に示した。第2表には、本実験条件における検出限界も示したが、これはノイズの3倍のピーク高さ (S/N=3) を与える濃度である。実際の試料で精度の高い定量には更に数倍の濃度が必要である。また、

試料量は50 μ lで行っているが、更に量を増やしたり濃縮カラム (WETZEL *et al.*, 1979) を使用すれば、第2表の検出限界よりも数倍高い感度を得ることが可能である。

4.4 分析操作

イオンクロマトグラフは、第2表の分析条件に設定し、15-30分間溶離液を流して安定した状態に保つ。

陸水試料は、あらかじめ0.22 μ mまたは0.45 μ mのフィルターでろ過した後2.5 mlのシリンジにとり、イオンクロマトグラフのサンプリンググループ (容量50 μ l) に注入する。または、直接2.5 mlのシリンジに



第10図 各種イオンのクロマトグラム例 (上:陸水試料 下:標準液)
Fig. 10 Examples of chromatogram for various ions.

とり、その先に 0.22 μm または 0.45 μm のディスボウザブルフィルターをとりつけ、イオンクロマトグラフのサンプリンググループに注入する。サンプリングバルブを操作して試料をカラムに注入すると同時に、インテグレータースタートボタンを押して測定する。

同一条件において混合標準溶液(陰イオン用: F⁻ 3 ppm, Cl⁻ 4 ppm, NO₂⁻ 10 ppm, Br⁻ 10 ppm, NO₃⁻ 20 ppm, PO₄³⁻ 25 ppm, SO₄²⁻ 20 ppm; アルカリ金属イオン用: Li⁺ 1 ppm, Na⁺ 5 ppm, NH₄⁺ 10 ppm, K⁺ 10 ppm; アルカリ土類金属イオン用: Mg²⁺ 10 ppm, Ca²⁺ 20 ppm, Sr²⁺ 50 ppm, Ba²⁺ 100 ppm; 遷移金属イオン用: Pb²⁺ Cu²⁺ Mn²⁺ Co²⁺ Zn²⁺ Ni²⁺ 5 ppm, Fe (III) 1 ppm, Fe (II) 5 ppm; 炭酸・ホウ酸イオン用: CO₃²⁻ 100 ppm, BO₃³⁻ 25 ppm.) を測定し、そのピーク面積(またはピーク高さ)を比較して定量を行う。アルカリ土類金属イオンの場合には、2種類の標準溶液(上記の濃度とその1/10の濃度)を使用し、対数検量線で定量を行う。

4.5 陸水試料の分析例

イオンクロマトグラフを用いて、地下水試料や河川水試料中の各種イオンを分析した例を第10図に示した。

試料注入量はわずか 50 μl であるが、0.0 n ppm という低濃度のイオンも測定されている。また、平均 20 分たらずの間に数種のイオンが分析されており、従来の煩雑な分析手順を必要としない大きな利点を有している。

また、第4表には陸水試料をイオンクロマトグラフで分析した結果(IC法と略してある)と他の方法で分析した結果とを比較して示したが、いずれも良い一致を見せている。イオンクロマトグラフの場合には各イオンを分離しながら定量しているので、直接法による吸光光度法において見られるような共存イオンの妨害を受けることは少なく、信頼性の高い結果が得られているものと考えられる。

イオンクロマトグラフ分析においては保持時間によって定性を、ピークの大きさによって定量を行っている。従って、本研究では各種イオンの分離の良い条件を検討したが、これらのイオンと同じ保持時間を持つ予期せぬイオンが存在すると、誤った結果を得る危険性がある。しかし、陸水試料の分析においてIC法と他の分析法で得られた結果とが良く一致していることから、本研究の分析条件では検出可能な程には共存していないものと考えられる。

第4表 イオンクロマトグラフによる陸水中各種イオンの定量結果

Table 4 Analytical results of various ions in inland waters determined by ion chromatograph.

(単位: ppm)

	GW 1		GW 2		GW 3		RW 1		RW 2	
	IC法	他法 ^a								
F ⁻	5.06	4.75	3.76	3.77	4.02	3.92	0.04	n.d.	0.42	0.27
Cl ⁻	0.89	0.92	0.79	0.82	0.84	0.75	2.06	2.07	3.01	3.00
NO ₃ ⁻	n.d.	—	n.d.	—	n.d.	—	0.75	—	1.62	—
SO ₄ ²⁻	0.38	<5	n.d.	<5	n.d.	<5	17.7	16.8	91.1	89.6

	GW 4		GW 5		RW 3		
	IC法	他法 ^b	IC法	他法 ^b	IC法	他法 ^b	
Li ⁺	0.02	0.02	0.04	0.04	Cu ²⁺	0.03	0.02
Na ⁺	41.9	40.5	36.5	35.2	Mn ²⁺	1.13	1.22
K ⁺	0.29	0.34	0.55	0.43	Co ²⁺	0.13	0.16
Mg ²⁺	0.03	0.03	0.08	0.12	Zn ²⁺	0.20	0.16
Ca ²⁺	2.75	2.76	6.30	6.41	Ni ²⁺	0.04	0.15

	GW 1		GW 4		GW 5		RW 1		OW 1	
	IC法	他法 ^c								
CO ₃ ²⁻	110	113	105	106	100	99.6	9.5	10.5	105	112
BO ₃ ³⁻	n.d.	—	0.83	—	1.7	—	n.d.	—	12.4	—

a: F⁻ はアルフッソン吸光光度法 Cl⁻ はチオシアン酸第2水銀吸光光度法 SO₄²⁻ はクロム酸バリウム吸光光度法による

b: 原子吸光法による c: 硫酸滴定法による

イオンクロマトグラフを用いる分析法は陸水の他にも、廃液や反応液、抽出液 (高松ほか, 1979; TRUJILLO *et al.*, 1981; WILKEN and KOCK, 1985), 微量大気汚染物質を溶かした溶液 (貴船, 及川, 1979; 高嶺ほか, 1982) などの組成分析にも有用である。更に、固形物中のイオンも溶液とすれば分析が可能なため (GREEN and WOODS, 1981), 現在検討中である。

5. ま と め

イオンクロマトグラフを用いて陰イオン, アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオン, 遷移金属イオン, 炭酸・ホウ酸イオン等を分析するため, 各種イオンの保持挙動を系統的に検討すると共に, その最適分析条件を検討し陸水中の各種イオンの分析法を確立した。

(1) 陰イオン分析では, 水酸化ナトリウム<炭酸水素ナトリウム<炭酸ナトリウムの順に溶離液の溶離能が高く, フッ化物イオン, 塩化物イオン, 亜硝酸イオン, 硝酸イオンの順に溶出することが知られているが, リン酸イオン, 硫酸イオンは溶離液の種類によって溶出順が異なる。リン酸イオンは, 本研究カラム中では PO_4^{3-} ではなく HPO_4^{2-} で存在しているものと推定された。

(2) アルカリ金属イオンの分析では, 溶離液として酸のみを使用できるが, アルカリ土類金属イオンでは酸のみでは溶離が困難であり, EDA を添加する必要があった。この際, EDA 濃度を高めると溶出速度は直線的な増加の傾向を示した。

(3) 鉛, 亜鉛等の遷移金属イオンはシュウ酸 (LiOH で pH 調整) を溶離液にして, また鉄の 2 価と 3 価とは PDCA (酢酸・酢酸ナトリウムで pH 調整) を溶離液にして分析した。いずれの場合も, 遷移金属イオンに溶離液イオンが二つ配位した形で存在していると推定された。ハロゲンイオンやアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンは原子番号順に溶出したが, 遷移金属イオンの場合には原子番号順でなく, PDCA との錯体が生成しやすいイオンほど先に溶出する傾向が認められた。

(4) 有機酸の保持時間は溶離液の濃度に伴って変化したが, 炭酸・ホウ酸イオンの保持時間はあまり変化しなかった。

(5) 以上の保持挙動の検討から陸水中の各種イオンの最適分析条件を選定し, 実試料を分析した結果, 他法による分析結果と良い一致が見られた。本法は $50 \mu\text{l}$ (実際はシリッジを使用するため 0.5 ml 以上) の試料で 20 分たらずの間に数種のイオンが ppb 濃度レベルまで定量でき, 操作性, 迅速性に優れ, 精度, 確度ともに従来法と比肩しうることが明らかとなった。

本研究は, 国立機関原子力試験研究「高レベル放射性廃棄物の深層隔離に関する地質学的研究」の一部として行った。最後に, 本研究を行うに当たり, 地質調査所鉱床部 青木正博氏から貴重な陸水試料を分けて頂いた。ここに厚く感謝いたします。

文 献

- GREEN, L.W. and WOODS, J.R. (1981) Ion chromatographic determination of anions in wastewater precipitate. *Anal. Chem.*, vol. 53, p. 2187-2189.
- 貴船育英・及川紀久雄 (1979) イオンクロマトグラフィーによる環境大気中微量アンモニア及び低級アミン類の定量. *分析化学*, vol. 28, p. 587-590.
- 武藤義一・及川紀久雄 (1983) イオンクロマトグラフィー. 講談社, 東京, 162 p.
- 中岡寿子・兎本文昭・笠野光夫・池田憲広・市村国俊上田栄次・板野龍光 (1981) イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン及び臭化物イオンの定量. *分析化学*, vol. 30, p. T 97-T 101.
- NORDMEYER, F.R., HANSEN, L.D., EATOUGH, D.J., ROLLINGS, D.K. and LAMB, J.D. (1980) Determination of alkaline earth and divalent transition metal cations by ion chromatography with sulphate-suppressed barium and lead eluents. *Anal. Chem.*, vol. 52, p. 852-856.
- 及川紀久雄 (1980) イオンクロマトグラフィー. *ぶんせき*, vol. 1980, p. 531-538.
- 実政 勲・溝口岳美・大塚淳子・出口俊雄・永井英夫 (1983) イオンクロマトグラフィー用分離カラムの簡便な調製法. *分析化学*, vol. 32, p. 420-425.
- SMALL, H., STEVENS, T.S. and BAUMAN, W.C. (1975) Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, vol. 47, p. 1801-1809.
- 高松武次郎・川嶋宗継・小山睦夫 (1979) イオンクロマトグラフィーによる底でい抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量. *分析化学*, vol. 28, p. 596-601.
- 高嶺邦昭・田中 茂・橋本芳一 (1982) アルカリ浜

- 紙捕集—イオンクロマトグラフィーによる大気中微量の酸性ガス(塩化水素, 二酸化硫黄)の同時定量. 分析化学, vol. 31, p. 692-696.
- TRUJILLO, F.J., MILLER, M.M., SKOGERBOE, R.K., TAYLOR, H.E. and GRANT, C.L. (1981) Ion chromatographic determination of thiosulfate in oil shale leachates. *Anal. Chem.*, vol. 53, p. 1944-1946.
- WETZEL, R.A., ANDERSON, C.L., SCHLEICHER, H. and CROOK, G.D. (1979) Determination of trace level ions by ion chromatography with concentrator columns. *Anal. Chem.*, vol. 51, p. 1532-1535.
- WILKEN, R.D. and KOCK, H.H. (1985) determination of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in pore waters of sediments. *Fres. Zeit. Anal. Chem.*, vol. 320, p. 477-479.

(受付: 1987年4月3日; 受理: 1987年7月8日)