

陽イオン分析カラムTSKgel SuperIC-CRの特性と その応用

科学計測事業部 ゲル製造部 セパレーションセンター 佐藤 真治
津田 輝彦
多田 芳光
三苫 惠民

1. はじめに

無機イオンをはじめとするイオン種を分析するイオンクロマトグラフィー（IC）は水質分析・大気分析などの環境化学，食品・医薬・化学・電気・電子・電力などの各種製造業，さらには生体試料分析に至る様々な分野で利用されている¹⁾。当社においても20年以上もの間にわたってイオンクロマトグラフに関連した分析装置，分析カラム等IC関連の製品を上市し、販売を行っている。

IC用陽イオン分析カラムを用いる場合、当初、アルカリ金属イオンなどの1価陽イオンとアルカリ土類金属・遷移金属などの2価陽イオンは、その選択性が大きくことなるため、独立したカラム・溶離液での測定が必要であった。しかしながら、十数年前には、弱酸性イオン交換樹脂を使用した1価・2価陽イオン同時分析カラムが発表され²⁾、最近のICによる陽イオン分析では1価・2価陽イオンの同時分析が標準となった。当社ではこれに対応した、TSKgel IC-Cation / HR，TSKgel SuperIC-Cationを既に上市し、販売を行っている^{3),4)}。これらのカラムを含め、現在市販されている多くの1価・2価陽イオン同時分析用カラムを使用した陽イオン分析条件では、1価・2価陽イオンは同時分析可能であるが、NaイオンとNH₄イオンの選択係数が近いこともあり、これらイオンの分離が十分とは言えず、その分離性能の向上が課題とされ、改良が検討されている^{5),6)}。今回、NaイオンとNH₄イオンの分離性能に優れた1価・2価陽イオン同時分析カラムTSKgel SuperIC-CRを開発した。本報告では、この分析カラムの分離特性およびその応用分析例について報告する。

2. 陽イオン分析カラム TSKgel SuperIC-CRの 基本特性

2-1) カラムの特長

今回開発した標記カラムの特長は以下のとおりである。

NaイオンとNH₄イオンの分離能の大幅な向上

- 標準測定条件において分離能（Rs値）6.0以上を達成

高濃度Naイオンを含む試料中の微量NH₄イオンの定量性が大幅に向上

- 上水試験法で要求されるNaイオン共存下でのアンモニア性窒素 20 μg/Lの良好な定量性

1価・2価陽イオンの同時分析が可能

- その分析時間は標準測定条件で18min以内

サプレッサー条件対応により高感度分析が可能

- 溶離液のバックグラウンド伝導度の低減に伴い、ノイズレベルが大幅に低減

以上のように本カラムは微量NH₄イオン分析に主眼をおいた、1価・2価陽イオン同時分析カラムである。

2-2) カラムの仕様

今回、開発したTSKgel SuperIC-CRのカラムの仕様をTable 1に示した。

本カラムは従来製品であるTSKgel SuperIC-Cationと同じ、ポリスチレン系全多孔性ポリマー粒子をベース基材とし、弱酸性イオン交換基を導入したものであるが、下記のような改良を行うことにより、NaイオンとNH₄イオンの分離能の向上と1価・2価陽イオンの同時分析という当初の目標性能を達成することができた。

Table 1 Characteristics of TSKgel SuperIC-CR

Material	: Styrene-divinylbenzene copolymerization resin
Functional group	: Carboxylic acid
Capacity	: 1.0eq / L-gel or more
Particle size	: ca. 3 μ m
Column size	: 4.6mmID x 15cm (PEEK) - TSKgel SuperIC-CR : 4.6mmID x 1cm (PEEK) - TSKguardcolumn SuperIC-CR

ベース基材の表面処理方法の改良

イオン交換基導入方法の改良

- これらの改良により 1価・2価陽イオンの選択性が大きく改善された。NaイオンとNH₄イオンの選択性をさらに向上させるためには18-クラウン-6を添加した溶離液が必要であるが、本開発品の場合、1mmol/L程度の低濃度の添加においても選択性の改善効果が大きく現われた。

- これらの改良によりカラムの耐久性（保存安定性・通液耐久性）が大幅に向上した。

シード重合粒子である均一粒子径（約3 μ m）ベース基材の採用による高理論段化を図った。

- 高理論段化（Naイオンで10,000段以上）により、NaイオンとNH₄イオンの分離能向上に大きく寄与した。

2-3) 標準測定条件

本開発品の標準測定条件をTable 2に示し、この条件にて測定した標準陽イオンのクロマトグラムをFig. 1に示した。標準分析条件においては1価・2価陽イオン6種の分析時間は18min以内であり、NaイオンとNH₄イオンはRs値：6.0以上という高い分離能を示した。

2-4) 溶離液組成の影響

本開発品を使用する際の標準溶離液はメタンスルホ

ン酸と18-クラウン-6の混合溶液としているが各成分の陽イオン類の溶出挙動への影響についてFig. 2, Fig. 3に示した。

メタンスルホン酸の水素イオンが主な溶離剤として作用するため、酸濃度とともに各陽イオンの保持時間は大きく変化する。1価陽イオンと2価陽イオンではその変動傾向が異なるため¹⁾、分離バランスに適切なメタンスルホン酸濃度は2.0mmol/L付近とした。18-クラウン-6はKイオンと選択的にキレート形成させて分配・吸着の相互作用を付加し、溶出挙動を変える

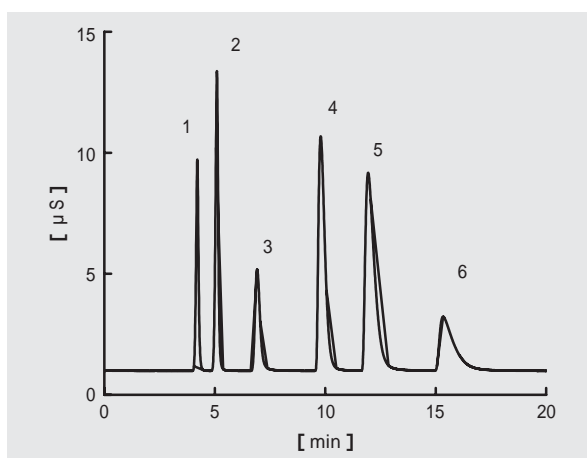


Fig. 1 Typical chromatogram of standard inorganic cations

Chromatographic conditions as in Table 2.

Peaks: 1 = Li(0.5mg/L) 2 = Na(2) 3 = NH₄(2)

4 = Mg(5) 5 = Ca(5) 6 = K(5)

Table 2 Standard analytical conditions

Analytical column	: TSKgel SuperIC-CR
Guard column	: TSKguardcolumn SuperIC-CR
Eluent	: 2.2mmol/L Methanesulfonic acid + 1.0mmol/L 18-crown 6-ether
Flow rate	: 0.7ml/min
Temperature	: 40
Injection volume	: 30 μ L
Suppressor gel	: TSKsuppress IC-C
Detecton	: Conductivity (suppressed)
Instrument	: IC-2001

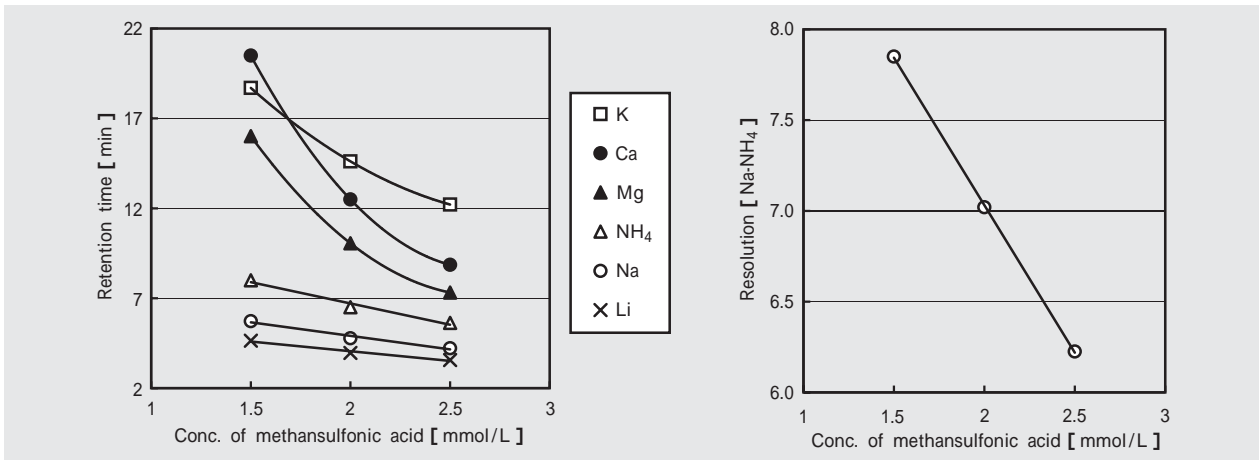


Fig. 2 Effect of concentration of methansulfonic acid in 1.0mmol/L 18-crown-6 eluent
 Concentration of sample :
 Li(0.5mg/L) Na(2) NH₄(2) Mg(5) Ca(5) K(5)
 Other chromatographic conditions as in Table 2.

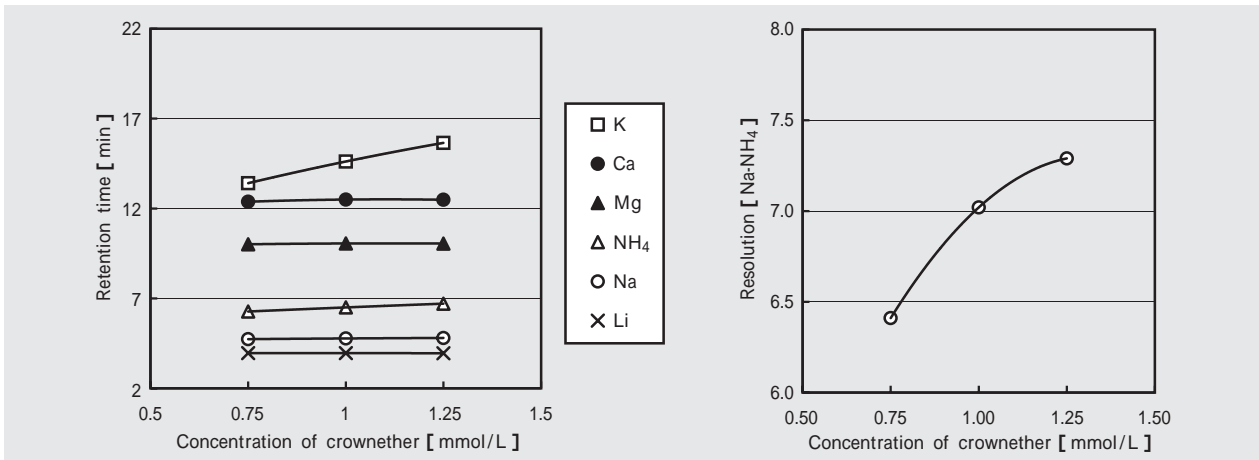


Fig. 3 Effect of concentration of 18-crown 6-ether in 2.0mmol/L methansulfonic acid eluent
 Concentration of sample :
 Li(0.5mg/L) Na(2) NH₄(2) Mg(5) Ca(5) K(5)
 Other chromatographic conditions as in Table 2.

ために使用されるが、イオン半径が近いNH₄イオンに対してもキレート作用を有するため、その保持に影響を与える。したがって、クラウンエーテルの添加量を増加させるとNH₄イオンとKイオンの溶出が選択的に遅れる。NaイオンとNH₄イオンの分離を向上させるとKイオンの溶出が大きく遅れるため、各イオンを適切に溶出させるクラウンエーテル濃度は1.0mmol/L付近とした。

2 - 5) 定量性 (測定再現性・検出限界) について

各陽イオンの検量線はNH₄イオンを除き、良好な直線性が得られた。NH₄イオンは弱塩基の共役酸であるため、サプレッサー法での検量線はFig. 5に示したよ

うに2次曲線となる。標準濃度 (mg/Lレベル) および低濃度 (μg/Lレベル) での測定再現性評価結果をTable 3に示した。ピーク面積より算出したが、標準濃度域では相対標準偏差が0.5%以下であり、低濃度でも6%以下という良好な結果が得られた。

検出限界値はピーク高さとの比 (S/N=3) より算出した結果をTable 4に示した。Kイオンを除き10 μg/L以下の良好な値が得られた。Kイオンはクラウンエーテルの影響で最後に溶出し、他の陽イオンに比べて遅く溶出するピーク形状を示す。このため検出限界値は他イオンに比べて大きな値となっている。Kイオンの更なる高感度化については今後の課題である。

Table 3 Reproducibility of peak area with IC-2001

	Typical concentration		Low concentration	
	Conc.(mg/L)	R.S.D.(%, n = 10)	Conc.(mg/L)	R.S.D.(%, n = 10)
Li	0.5	0.26	0.01	1.27
Na	2.0	0.32	0.04	1.74
NH ₄	2.0	0.46	0.04	2.71
K	5.0	0.21	0.10	5.48
Mg	5.0	0.26	0.10	1.72
Ca	5.0	0.35	0.10	4.56

Table 4 Limits of detection ($\mu\text{g/L}$, S/N=3)

	LOD
Noise level	0.5nS
Li	2.7
Na	9.5
NH ₄	1.3
K	34.6
Mg	8.0
Ca	1.0

* Injection volume : 30 μL

3. NH₄イオンの定量性に関する検討

3-1) 共存するNaイオンの影響

一般的な実試料には、ほとんどの場合Naイオンが含まれるため、Naイオン共存下におけるNH₄イオンの定量性に関する検討を行った。

上水試験法に基づく環境試料の分析では、Naイオンが30mg/L程度共存する試料中のNH₄イオンの定量

性が求められる。Fig. 4ではNaイオン30mg/Lが共存する場合としない場合でのクロマトグラムの比較を行ったところ、そのピーク形状に違いがみられず、ピーク面積もほぼ同等であった。

3-2) 検量線比較

Fig. 5ではNaイオンが0~30mg/L共存した場合の検量線の比較を行い、広濃度域および $\mu\text{g/L}$ レベルの低濃度域においてもその違いがみられず、Naイオン共存下でも良好な定量結果が得られることを確認した。

3-3) 擬似試料の微量分析

上水試験法、水道法において要求される定量限界値であるアンモニア性窒素 (NH₄-N) 20 $\mu\text{g/L}$ の測定再現性をNaイオン30mg/L共存下において検討した。クロマトグラムはFig. 6に示した。n=8の測定においてピーク面積の相対標準偏差 (R.S.D.(%)) は3.0%であり、定量限界の基準とされる10%を十分に達成可能であることを確認した。

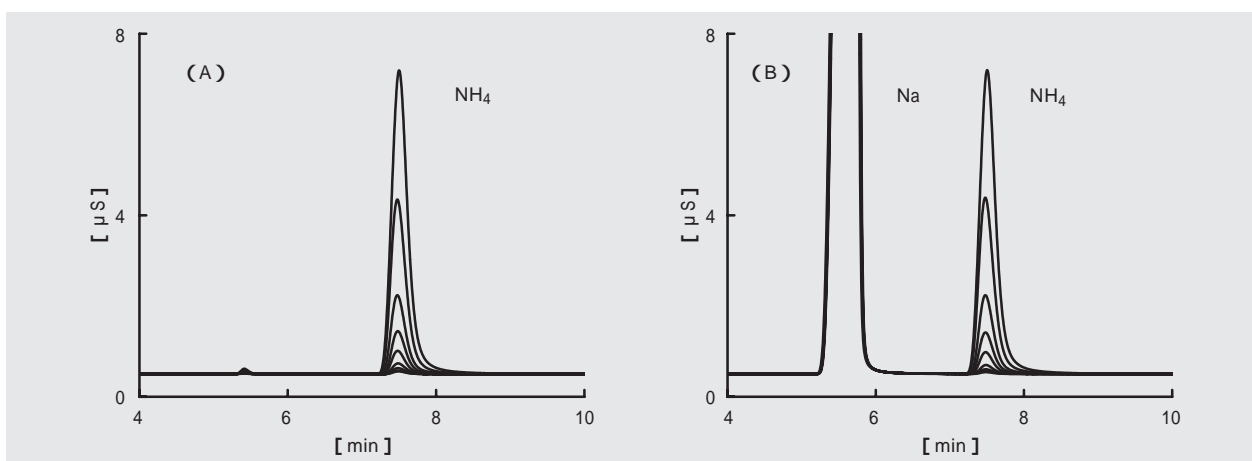


Fig. 4 Effect of sodium ion matrix
 (A): no sodium ion contained
 (B): sodium ion at 30mg/L
 Concentration of NH₄ ion is 0.03-10mg/L
 Chromatographic conditions as in Table 2.

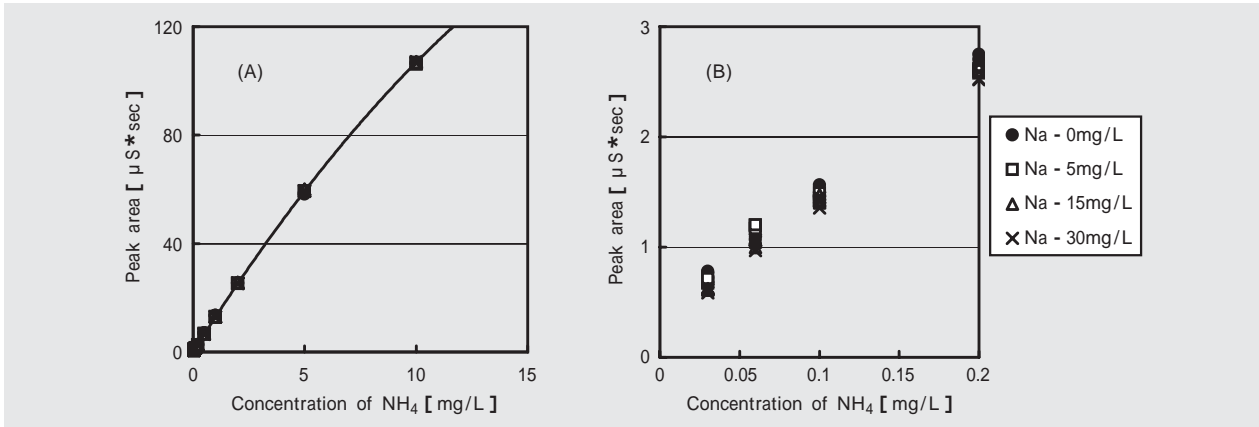


Fig. 5 Calibration curve of NH_4 ion in Na ion matrix
 (A): 0.03 - 10mg/L of NH_4 ion
 (B): 0.03 - 0.2mg/L of NH_4 ion
 Chromatographic conditions as in Table 2.

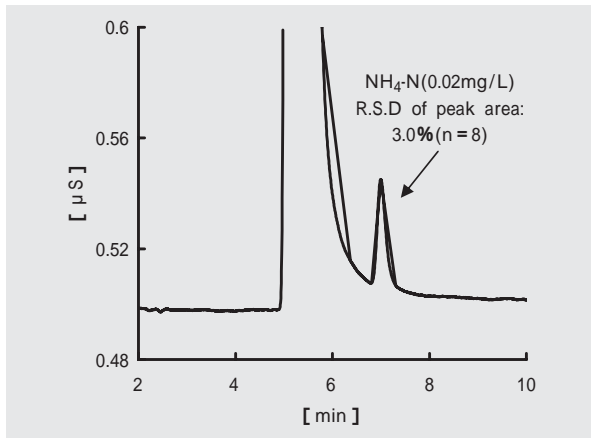


Fig. 6 Chromatogram of NH_4 ion in 30mg/L of Na ion matrix
 Concentration of NH_4 ion is 0.02mg/L(as NH_4-N)
 Chromatographic conditions as in Table 2.

4. 応用分析例

4-1) NH_4 添加実試料の分析

実試料への適用として水道水・河川水中の微量 NH_4 イオン測定例をFig. 7に示した。各試料とも原液では NH_4 イオンが検出されないため、一定濃度(NH_4-N として $20 \mu g/L$)添加して測定を行った。その結果、各試料とも5~6 mg/L程度のNaイオンが共存しているが、良好なクロマトグラムが得られた。その他の陽イオンについても定量値を記載した。

今回の検討の中で、各試料に添加した微量の NH_4 イオンは添加後、時間の経過に従いそのピーク面積が減少することが確認された。ピーク面積の経時変化をFig. 8に示した。超純水に添加した場合はそのピーク

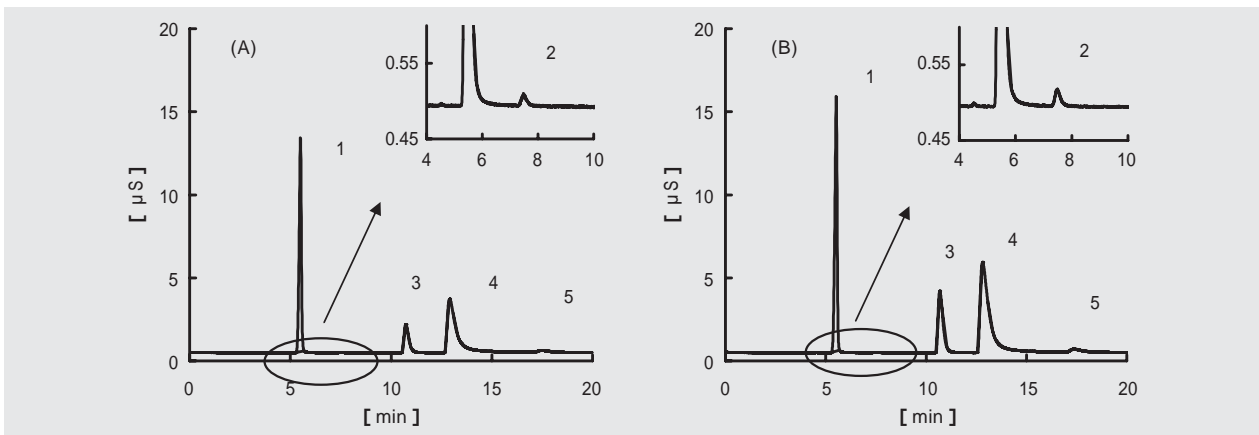


Fig. 7 Chromatogram of tap water and river water spiked with NH_4 ion (0.02mg/L as NH_4-N)
 Chromatographic conditions as in Table 2.

- (A): Tap water
 Peaks: 1 = Na(5.1mg/L) 2 = NH_4 3 = Mg(0.93) 4 = Ca(7.2) 5 = K(1.4)
 (B): River water
 Peaks: 1 = Na(6.0mg/L) 2 = NH_4 3 = Mg(2.0) 4 = Ca(10.6) 5 = K(1.7)

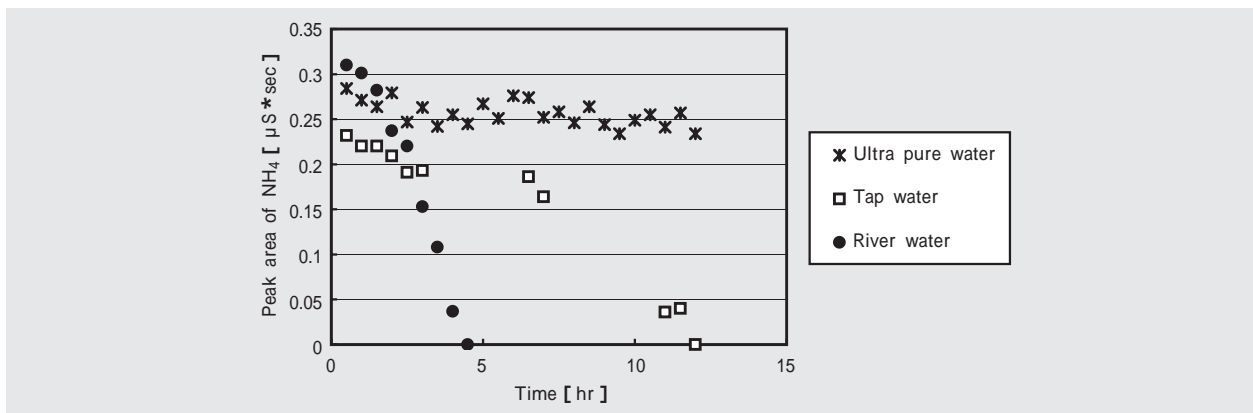


Fig. 8 Decrease of spiked NH_4 ion in environmental samples
Concentration of spiked NH_4 ion is 0.02mg/L(as $\text{NH}_4\text{-N}$)
Chromatographic conditions as in Table 2.

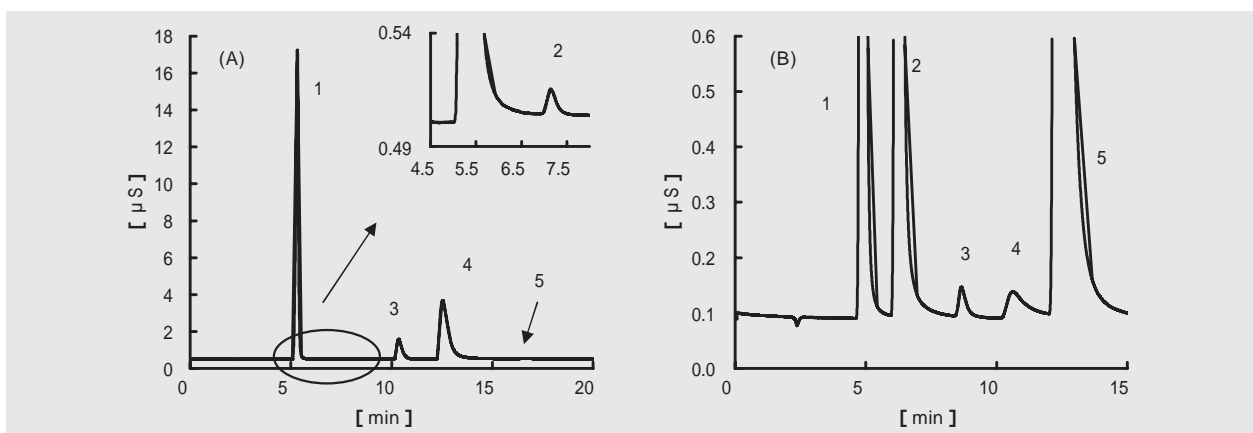


Fig. 9 Chromatogram of real samples
Chromatographic conditions as in Table 2.
(A): Breeding water of tropical fish
Peaks: 1 = Na(9.2mg/L) 2 = NH_4 (0.01) 3 = Mg(0.57) 4 = Ca(5.7) 5 = K(0.15)
(B): Fertilizer for gardening
Peaks: 1 = Na(13.3mg/L) 2 = NH_4 (6.5) 3 = Mg(0.03) 4 = Ca(0.09) 5 = K(11.5)

面積はほとんど低下しないが、水道水・河川水においてはその低下速度は異なるものの、ピーク面積が減少し、最終的には消失した。その原因は、水道水の場合、残留塩素との反応による結合塩素の生成、河川水の場合、硝化性のバクテリアにより酸化されるものと推定している。

4 - 2) その他実試料

その他の実試料として、熱帯魚飼育水，園芸用肥料中の陽イオン分析例をFig. 9に示した。

5 . おわりに

当社イオンクロマトグラフIC-2001用高性能の分析

カラムをこれまで各種上市してきたが、今回、 NH_4 イオンの定量性の優れたTSKgel SuperIC-CRを開発した。このカラムを用いた場合、mg/Lレベルの高濃度Naイオンの共存下においても微量 NH_4 イオンを良好に測定することができる。本開発品を使用することにより、より広範囲な実試料の陽イオン分析への適用が可能となり、IC-2001が陰・陽両イオンの高感度分析装置として広く普及することが期待される。

6 . 参考文献

- 1) J. Weiss, *Ion Chromatography*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1 (1995)

-
- 2) P. Kolla et al. *Chromatographia*, 23, 465 (1987)
 - 3) 東ソー株式会社 セパレーションレポート
No.92
 - 4) 特開平8-257419
 - 5) M.W. Laubli et al. *J. Chromatogr. A*, 706, 103
(1995)
 - 6) C. Pohl et al. *J. Chromatogr. A*, 850, 239 (1999)