

ナフタレンスルホン酸塩を用いる陰イオンの 電気伝導度検出イオンクロマトグラフィー

多 田 芳 光
大 村 則 子
岡 田 忠 司

Ion Chromatography of Anions by Conductance Detection Using Sodium Naphthalenesulfonates as an Eluent

Yoshimitsu TADA
Noriko OHMURA
Tadashi OKADA

The addition of a small amount of disodium 1,5-naphthalenedisulfonate or trisodium 1,3,6-naphthalenetrisulfonate as an anti-retardant to a borate buffer eluent has been found to improve considerably the separation of inorganic anions in ion chromatography based on the conductivity detection. Ten inorganic anions including hydrophobic ones (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$) were thoroughly separated within 28 minutes on a commercially available column (TSKgel IC-Anion-PW_{XL} PEEK, 4.6mm I.D. × 75mm). A good linearity has been observed for the calibration curves for six anions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) in the range of 1–100 ppm with relation coefficients being above 0.999. This procedure has been successfully applied to the determination of inorganic anions in tap waters and rain; chloride, nitrate, and sulfate ions were separated each other with high resolution, the relative standard deviation of reproducibility being within 1.7%.

1. 緒 言

イオンクロマトグラフィー (IC) は、1975年にサプレッサー型ICとして発表¹⁾され、1979年のノンサプレッサー型の開発²⁾を経て現在では必須の分離分析法となっている。このICの陰イオン分析に用いる溶離液としては、サプレッサー型ICでは炭酸緩衝液が通常よく用いられている。一方、ノンサプレッサー型ICの溶離液には、これまで種々の溶離液が検討されてきた。その内、フタル酸やクエン酸の水溶液は代表的な溶離液として現在でも使用されている³⁾。また、

ICの検出法としては、主として電気伝導度検出法が用いられているが、紫外線吸光度検出法や溶離液と試料陰イオンとの紫外線吸光度差を利用した間接吸光度検出法なども広く用いられている⁴⁾。この間接吸光度検出法で使用される溶離液には、イオン交換溶出力が強く、紫外吸収の大きな溶離剤が使用され、陰イオン分析用にはフタル酸や安息香酸、トリメリット酸などの芳香族カルボン酸類が一般的に用いられる⁵⁾。また、更に溶出力が強く吸光係数の大きいナフタレンポリスルホン酸類も高感度化を目的として使用されている⁶⁾~⁸⁾。

今回著者らは、この溶出力の強いナフタレンポリスルホン酸類に着目し、数種のアルカリ緩衝液に微量の1,5-ナフタレンジスルホン酸(1,5-NDS)または1,3,6-ナフタレントリスルホン酸(1,3,6-NTS)を添加した溶離液と電気伝導度検出器を用いるノンプレッサー型ICにより、無機陰イオン分析の検討を行った。その結果、10種の無機陰イオン(F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$)について良好な分離が得られ、実際試料(雨水、水道水)にも応用可能であったので報告する。

2. 実験

[1] 溶離液・試薬

アルカリ緩衝液としては、四ホウ酸ナトリウム/ホウ酸系、炭酸ナトリウム/水酸化ナトリウム系を用い、これらはすべて市販試薬特級品を用いて調製した。

アルカリ緩衝液に添加する1,5-NDS及び1,3,6-NTSは東京化成工業製の二ナトリウム及び三ナトリウム塩を用いた。また、これらのスルホン酸塩は水和数や水分量が明確ではないため、示差熱天秤(TG-DTA)測定を行い、全水分量を算出して本実験に用いた。

上記試薬類は、すべてイオン交換蒸留水で溶解後、適宜希釈して溶離液として用いた。検討に使用した無機陰イオンの内、7種(F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-})については、市販IC用標準陰イオン溶液をイオン交換蒸留水で適宜希釈して用いた。また、 I^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ については、それぞれヨウ化カリウム、チオン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウムの市販試薬特級品をイオン交換蒸留水で溶解後、適宜希釈して用いた。

[2] 装置

ICシステムはすべて東ソー製の装置で構成し、オンラインデガッサSD-8022、送液ポンプCCPM-II_{PEEK}、電気伝導度検出器CM-8020、カラムオープンCO-8020、制御・データ処理装置SC-8020を用いた。また、TG-DTA測定には、理学電機製示差熱天秤を用いた。

分析用カラムには、東ソー製TSKgel IC-Anion-PW_{XL} PEEK(4.6mm I.D.×75mm)を用い、流速1.2ml/min、カラム温度40℃、注入量は50または100 μ lで実験を行った。

3. 結果と考察

[1] 1,3,6-NTS添加効果

1,5-NDSや1,3,6-NTSは強い溶出力を持ち、ベースとなるアルカリ緩衝液に微量添加することで、無機陰イオンの溶出は非常に早くなる。Fig. 1に1.105mM四ホウ酸ナトリウム/25.5mMホウ酸系緩衝液に1,3,6-NTSを微量添加したときの溶出効果を示す。ベース緩衝液では、それぞれ52分、80分に溶出していた SO_4^{2-} と $S_2O_3^{2-}$ が、0.666 μ M 1,3,6-NTSの添加で18分と25分に溶出するなど、その溶出力の強さが確認された。また、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ の二価陰イオンとその他の一価陰イオンでは、溶出挙動に明らかな違いが認められ、二価陰イオンがより1,3,6-NTSの濃度の影響を受けることが明らかになった。さらに、疎水性の強い I^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ も、その他の陰イオンと同様の溶出挙動を示し、疎水性の強弱による吸着の影響を受けていない様子が確認された。

[2] 無機陰イオンの分離

Fig. 2に四ホウ酸ナトリウム/ホウ酸及び炭酸ナトリウム/水酸化ナトリウム系緩衝液に1,5-NDSを添加した溶離液で得られたそれぞれのクロマトグラムの例を示す。四ホウ酸ナトリウム/ホウ酸系緩衝液に39.2 μ M 1,5-NDSを添加した場合のクロマトグラム(a)では、10種の無機陰イオンが25分以内にバランス

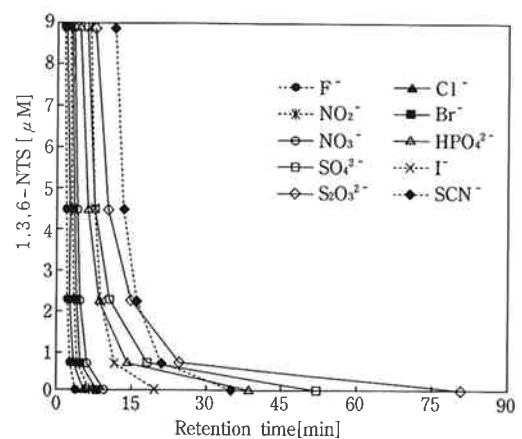


Fig. 1 Effect of 1,3,6-NTS on the retention time of inorganic anions.

[Chromatographic conditions]

Column: TSKgel IC-Anion-PW_{XL} PEEK
(4.6mm I.D.×75mm)

Eluent: 1.105mM $Na_2B_4O_7$ + 25.5mM H_3BO_3

Injection volume: 100 μ l

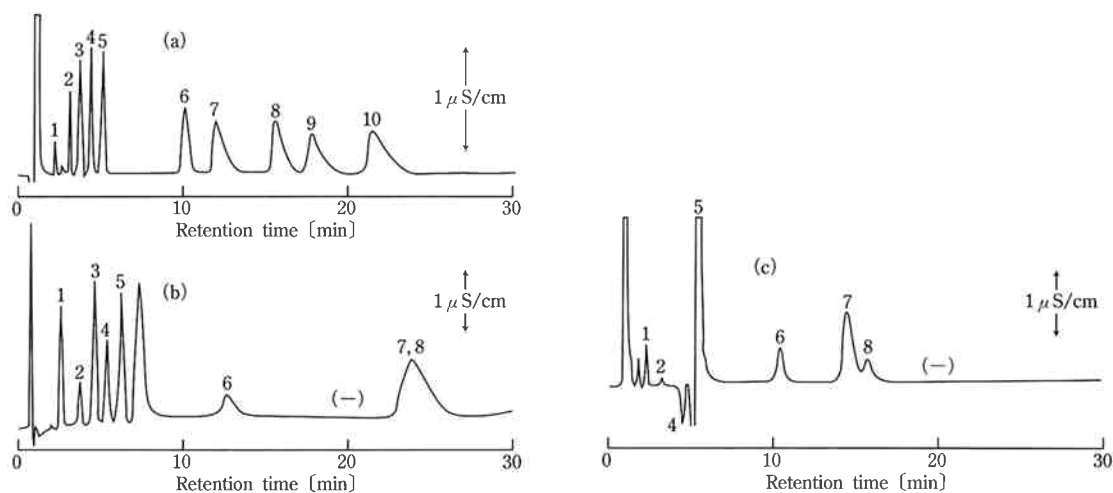


Fig. 2 Typical chromatograms of standard inorganic anions using an alkaline buffer containing 1, 5-NDS.

Column : TSKgel IC-Anion-PW_{XL} PEEK (4.6mm I.D. × 75mm)

Eluent : (a) 39.2 μM 1, 5-NDS + 1.105mM Na₂B₄O₇ + 25.5mM H₃BO₃ (pH=7.7)

(b) 39.2 μM 1, 5-NDS + 0.1mM Na₂CO₃ + 0.4mM NaOH (pH=10.6)

(c) 46.1 μM 1, 5-NDS + 0.4mM Na₂CO₃ + 0.1mM NaOH (pH=10.2)

Injection volume : 100 μl

Peaks 1 : F⁻, 2 : Cl⁻, 3 : NO₂⁻, 4 : Br⁻, 5 : NO₃⁻, 6 : I⁻, 7 : HPO₄²⁻, 8 : SO₄²⁻,
9 : SCN⁻, 10 : S₂O₃²⁻

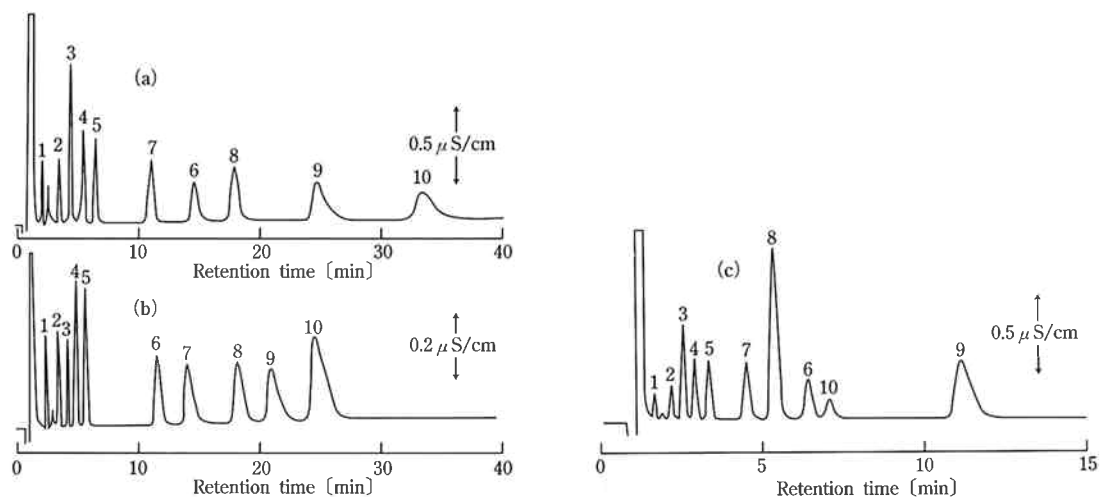


Fig. 3 Typical chromatograms of standard inorganic anions using a commercially available eluent (TSK eluent IC-Anion-A) and borate buffers containing 1, 3, 6-NTS.

Column : TSKgel IC-Anion-PW_{XL} PEEK (4.6mm I.D. × 75mm)

Eluent : (a) TSK eluent IC-Anion-A (1.3mM Potassium gluconate +

1.3mM Na₂B₄O₇ + 30mM H₃BO₃ + 10% CH₃CN + 0.5% Glycerin)

(b) 0.666 μM 1, 3, 6-NTS + 1.105mM Na₂B₄O₇ + 25.5mM H₃BO₃ (pH=7.6)

(c) 8.88 μM 1, 3, 6-NTS + 1.105mM Na₂B₄O₇ + 25.5mM H₃BO₃ (pH=7.6)

Injection volume : (a) 100 μl (b) 100 μl (c) 50 μl

Peaks 1 : F⁻, 2 : Cl⁻, 3 : NO₂⁻, 4 : Br⁻, 5 : NO₃⁻, 6 : I⁻, 7 : HPO₄²⁻, 8 : SO₄²⁻,
9 : SCN⁻, 10 : S₂O₃²⁻

良く溶出している様子が確認された。炭酸ナトリウム/水酸化ナトリウム系(クロマトグラム(b), (c))では、クロマトグラム(c)のBr⁻以外の測定無機陰イオンが電気伝導度検出器の負側に分離検出された。

Fig. 3に東ソー製市販溶離液IC-Anion-Aと四ホウ酸ナトリウム/ホウ酸系緩衝液に1, 3, 6-NTSを添加した溶離液で得られたクロマトグラムの例を示す。IC-Anion-Aは、無機陰イオンの溶出バランスの良い優れた溶離液である(クロマトグラム(a))。また、1.105mM四ホウ酸ナトリウム/25.5mMホウ酸系緩

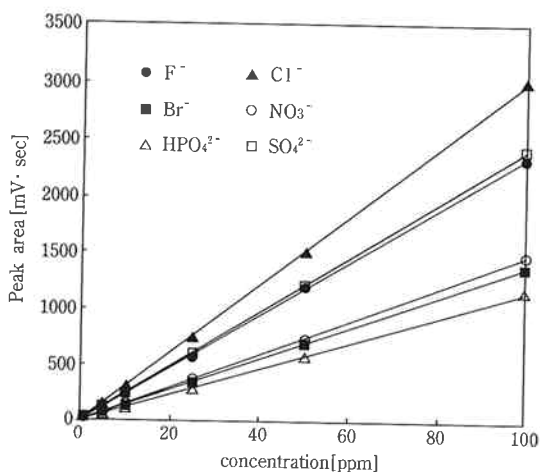


Fig. 4 Calibration curves of inorganic anions using a borate buffer containing 1, 5-NDS.

Chromatographic conditions were the same as those in Fig. 2 (a).

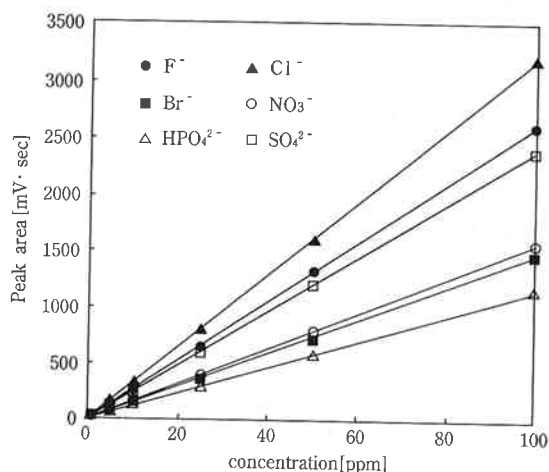


Fig. 5 Calibration curves of inorganic anions using a borate buffer containing 1, 3, 6-NTS.

Chromatographic conditions were the same as those in Fig. 3 (b).

衝液に0.666 μ M 1, 3, 6-NTS添加の溶離液を用いた場合も、疎水性の陰イオンを含めて全10種の溶出バランスが良く、分析時間も28分以内とIC-Anion-Aより短時間で分析可能であることを確認した(クロマトグラム(b))。さらに、8.88 μ M 1, 3, 6-NTS添加の溶離液を用いた場合、全10種の無機陰イオンを12分以内に高速分離することが可能であった(クロマトグラム(c))。

[3] 検量線・検出限界

1, 5-NDS添加系及び1, 3, 6-NTS添加系溶離液を用いてFig. 2(a)及びFig. 3(b)と同条件で測定した、標準無機陰イオン6種(F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻)のピーク面積による検量線をFig. 4, 5に示す。それぞれの検量線で、標準無機陰イオン6種はすべて1~100ppmの範囲で原点を通る直線となり、いずれの相関係数も0.999以上であった。また検出限界(S/N=3)は、1, 5-NDS添加系溶離液の場合、F⁻15ppb, Cl⁻15ppb, Br⁻50ppb, NO₃⁻50ppb, HPO₄²⁻200ppb, SO₄²⁻100ppbであり、1, 3, 6-NTS添加系溶離液では、F⁻20ppb, Cl⁻

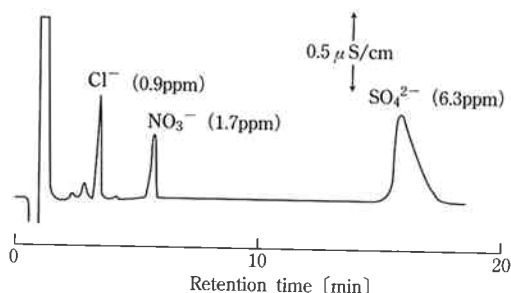


Fig. 6 Typical chromatogram of rain water.

Chromatographic conditions were the same as those in Fig. 2 (a).

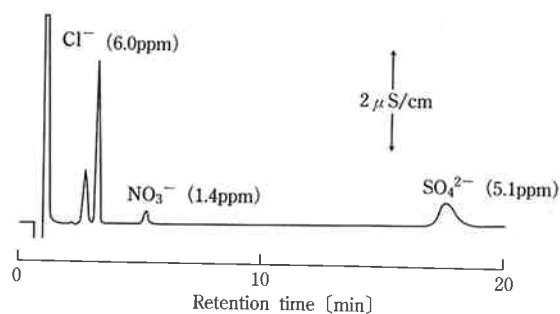


Fig. 7 Typical chromatogram of tap water.

Injection volume: 50 μ l

Other chromatographic conditions were the same as those in Fig. 3 (b).

Table 1 Reproducibility for determination of tap water

Tap water (n=10)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Concentration (ppm)	6.0	1.4	5.1
Peak area (mV·sec)	193.63	20.37	119.95
Standard deviation (mV·sec)	0.52	0.34	1.87
Relative standard deviation (%)	0.27	1.67	1.56

20ppb、Br⁻100ppb、NO₃⁻100ppb、HPO₄²⁻300ppb、SO₄²⁻150ppbであった。

[4] 実際試料 (雨水、水道水) の分析

Fig. 2(a)と同条件で雨水を測定した結果をFig. 6に示す。良好なクロマトグラムが得られ、雨水中のCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻を定量することが可能であった。Fig. 3(b)と同条件で水道水を測定した結果をFig. 7に示す。また、水道水中のCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の再現性の検討結果をTable 1に示す。良好なクロマトグラムが得られ、定量も可能であり、各イオンの相対標準偏差も1.7%以内と良好な結果を示した。

4. 結 語

本研究では、溶出力の強い1, 5-NDS及び1, 3, 6-NTSをアルカリ緩衝液に微量添加した溶離液を用いる電気伝導度検出IC測定により、疎水性イオンを含む無機陰イオン10種 (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, S₂O₃²⁻) を迅速にバランス良く分離分析する方法を確立した。また本法を用いて、雨水及び水道水を分析し、その応用性も確認した。

今後は、さらに検討を加え、多種多様な実際試料の

分析にも応用範囲を広げたいと思っている。

(1998年6月、Separation Sciences '98 において一部発表)

文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975)
- 2) D. T. Gjerde, J. S. Fritz and G. Schmuckler, *J. Chromatogr.*, **186**, 509 (1979)
- 3) S. Matsushita, Y. Tada, N. Baba and K. Hosako, *J. Chromatogr.*, **259**, 459 (1983)
- 4) H. Small and T. E. Miller, *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982)
- 5) 本水昌二, 沢谷郁夫, 弘中孝志, 大島光子, 桐栄恭二, *分析化学*, **36**, 77 (1987)
- 6) 本水昌二, 大島光子, 弘中孝志, *分析化学*, **40**, 355 (1991)
- 7) S. A. Maki and N. D. Danielson, *Anal. Chem.*, **63**, 699 (1991)
- 8) S. A. Maki and N. D. Danielson, *J. Chromatogr.*, **542**, 101 (1991)



著 者

氏名 多田 芳光
Yoshimitsu TADA
入社 昭和49年3月16日
所属 南陽研究所
解析研究室
副主任研究員



著 者

氏名 大村 則子
Noriko OHMURA
入社 昭和52年4月16日
所属 南陽研究所
解析研究室
研究員



著 者

氏名 岡田 忠司
Tadashi OKADA
入社 昭和46年4月16日
所属 南陽研究所
解析研究室
室長