

高濃度アルカリ中の微量陰イオンの定量

インライン中和-イオンクロマトグラフィー

小林 泰之, 山本 喬久

1 はじめに

イオンクロマトグラフィー (IC) のキーテクノロジーは、サプレッサと低イオン交換容量の分離カラムの二つである。サプレッサは、溶離剤の対イオンを除去して溶離液の電気伝導度を低減するデバイスである。サプレッサの使用により、ppm (mg/L) ~ ppb ($\mu\text{g/L}$) の微量無機イオンの定量が可能となる。しかし、サプレッサのイオン除去能には限界があるため、低イオン交換容量 (10 ~ 100 $\mu\text{mol/mL}$) のイオン交換樹脂を用いて溶離液濃度を低減している。

低イオン交換容量のイオン交換樹脂が IC の高感度/高精度定量を達成しているのであるが、高濃度/高pH 試料の測定は容易ではない。試料溶液の pH が大きく変化すると保持時間変動が生じる (図 1)。試料溶液の pH が移動相 pH より高い場合には保持時間の低下が生じ、ピーク形状の変形も生じる。したがって、何らかの方法で試料溶液を適正 pH に調整する必要がある。しかし、純水や移動相による希釈では pH 調整範囲が狭すぎる。また、酸やアルカリで pH 調整をすると、それらが新たな妨害マトリックスとなってしまう。さらに、オフライ

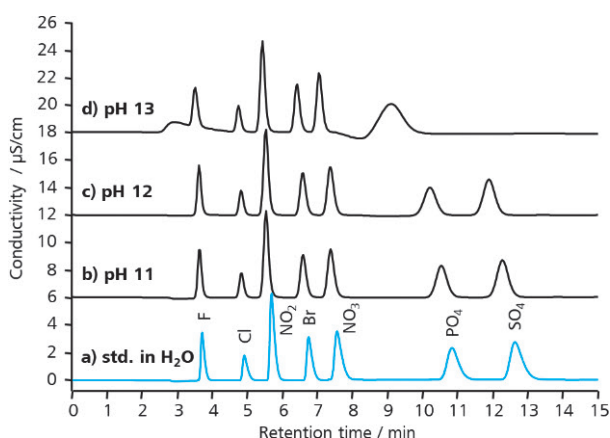


図 1 陰イオン分析における試料 pH の影響

カラム, Metrosep A Supp 4 - 250/4.0; 溶離液, 1.8 mmol/L Na_2CO_3 /1.7 mmol/L NaHCO_3 ; 流量, 1.0 mL/min; 温度, 30 °C; 検出器, CD; 注入量, 20 μL . 試料濃度: F=2 mg/L, Cl=2 mg/L, NO_2 =10 mg/L, Br=10 mg/L, NO_3 =10 mg/L, PO_4 =20 mg/L, SO_4 =10 mg/L. 1 mol/L NaOH で pH 調整。

ンの希釈では希釈操作中における、実験室環境からの試料汚染も無視することはできない。

上記問題に鑑み、Metrohm ではサプレッサの対イオン除去機能を活用したインライン中和デバイスを開発した¹⁾。本稿では、インライン中和-IC システムを用いるアルカリ溶液中の微量陰イオンの定量法を紹介する。

2 インライン中和-IC システム

2.1 中和デバイス

IC の特徴的な技術としてサプレッサがある。一般に、陰イオン分析では希薄濃度の NaOH や Na_2CO_3 が溶離液に用いられる。サプレッサは、溶離剤の対イオンであるアルカリ金属イオンを取り除き、溶離液を水あるいは低導電性溶液 (H_2CO_3 等) に変換することにより溶離液の電気伝導度を低減する。このサプレッサ内での反応は、イオン交換反応による中和反応にほかならない。この機能を用いれば試料溶液を汚染させることなく試料溶液を中和させることができる。

図 2 に、Metrohm の中和デバイス SPM Rotor A の構造と機能を示す。中和デバイスの構造は、陰イオン分析用サプレッサ MSM Rotor A とまったく同じである。中和デバイスには三つのカートリッジがあり、それぞれに H^+ 型強酸性陽イオン交換樹脂 (スルホン酸型) が充填されている。1 カートリッジあたりの陽イオン交換容量は 1.8 meq. である。

例えば、NaOH 水溶液中の陰イオンを測定する場合、試料である NaOH 水溶液は測定ラインに置かれた一つ

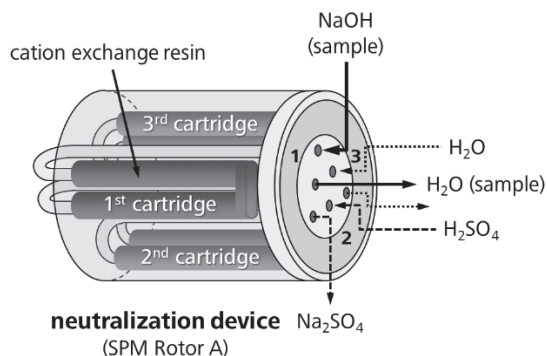


図 2 中和デバイス Metrohm SPM Rotor A の構造と機能

のカートリッジに注入され、強酸性陽イオン交換樹脂のイオン交換反応によって中和される。中和された試料溶液は中和デバイス内で拡散しているため、イオンクロマトグラフの6方バルブに装着した濃縮カラムで濃縮した後に陰イオン交換カラムで分離定量される。

中和反応後、中和デバイスを回転させて使用したカートリッジを再生ラインに移し、再生液で強酸性陽イオン交換樹脂を再生する（強酸性陽イオン交換樹脂の対イオンを H^+ 型に戻す）。通常、強酸性陽イオン交換樹脂の再生には硫酸を用いる。硫酸による再生後、中和デバイスをさらに回転させて洗浄ラインに移し、純水で洗浄する。この中和→再生→洗浄の手順を繰り返すことで、アルカリ溶液を連続して中和することが可能となる。

2・2 インライン中和-IC システム

図3に、Metrohmのインライン中和-ICシステムの構成を示す。中和デバイス g は、サンプルプロセッサの6方切り替えバルブ c とイオンクロマトグラフの6方切り替えバルブ l との間に装着される。試料溶液はサンプルプロセッサの6方切り替えバルブ c の試料ループ d で計量・注入して中和デバイス g に注入され、中和デバイス g でアルカリ金属イオンが除去され中和される。中和デバイス g を通過した試料溶液は、イオンクロマトグラフの6方切り替えバルブ l に装着された陰イオン濃縮カラム m （例えば、Metrosep A PCC 2 HC/4.0）に導入され、中和された試料溶液中の陰イオンが濃縮される。陰イオン濃縮カラム m で濃縮された陰イオンは、溶離液 o で溶離され、陰イオン分離カラム r で分離後、電気伝導度検出器 v で検出される。

なお、試料中和に使用されたカートリッジは、陰イオンの測定中に中和デバイスの回転によって再生ラインに

移行し、硫酸で強酸性陽イオン交換樹脂が再生される。

3 インライン中和-IC の応用

3・1 中和デバイスのナトリウムイオン除去率

10 % w/v および 25 % w/v NaOH 水溶液各 20 μ L を中和デバイスに注入してナトリウムイオンの除去率を調べた。中和デバイス通過液中のナトリウムイオンを濃縮カラム法で測定した。10 % w/v NaOH 水溶液の中和デバイス通過液中のナトリウムイオン濃度は、純水注入によって求めたブランク値と同等であり、ナトリウムイオンは中和デバイスで完全に除去可能であると判断した。一方、25 % w/v NaOH 水溶液の中和デバイス通過液中からは 0.013 mg/L のナトリウムイオンが検出された。この結果を基に求めたナトリウムイオン除去率は 99.999 % 以上であり、本中和デバイスは 25 % w/v NaOH 水溶液中の陰イオン分析に適用可能であると判断した。

3・2 アルカリ溶液中の陰イオンの測定

図4に、1 mol/L Na_2CO_3 および NaOH で調製した陰イオン標準液のクロマトグラムを示す。標準溶液 20 μ L を分離カラムに直接注入した時のクロマトグラムを黒線で、インライン中和システムを用いた時のクロマトグラムを緑線で示した。

1 mol/L Na_2CO_3 で調製した陰イオン標準液の場合（図左黒線）、ウォーターディップの位置に非常に大きな正のピークが観察され、同時に数本のピークが観察されている。しかし、これらのピークを同定することはできない。一方、インライン中和システムを用いた場合（図左緑線）には、7 種陰イオンのピークが良好なピーク形状で観察され、試料 pH の影響を受けずに精度良く測定

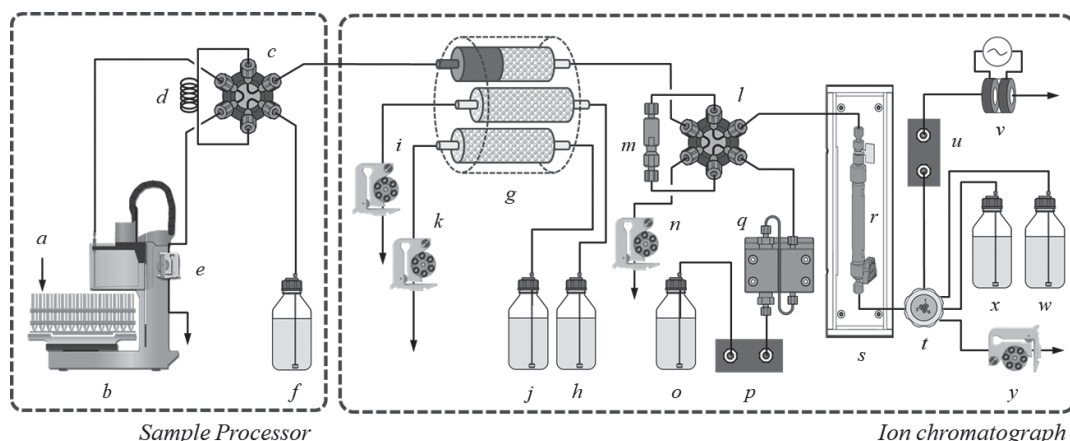
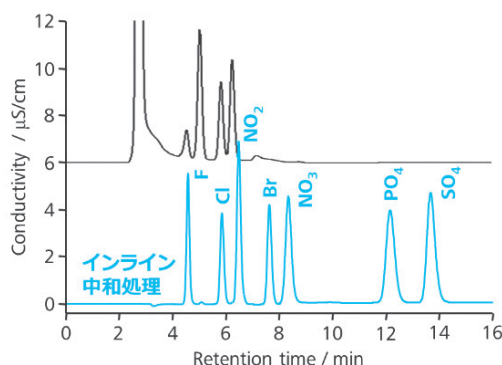
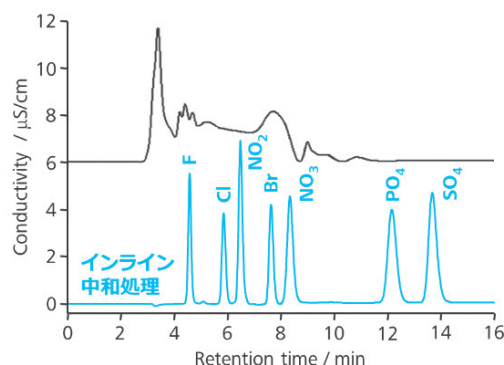


図3 インライン中和-IC システムの構成

a) 試料溶液, b) サンプルプロセッサ, c) 6方切り替えバルブ（インジェクタ）, d) 試料ループ, e) ペリスタリックポンプ-1, f) 純水, g) 中和デバイス（SPM Rotor A）, h) 中和デバイス用再生液（硫酸）, i) ペリスタリックポンプ-2, j) 純水, k) ペリスタリックポンプ-3, l) 6方切り替えバルブ, m) 陰イオン濃縮カラム, n) ペリスタリックポンプ-4, o) 溶離液, p) インラインデガッサ, q) 溶離液ポンプ, r) 陰イオン分離カラム, s) カラムオープン, t) サプレッサ（MSM Rotor A）, u) 炭酸サプレッサ（MCS）, v) 電気伝導度検出器セル, w) サプレッサ用再生液, x) 純水, y) ペリスタリックポンプ-5。

a) 1 mol/L Na₂CO₃, 20 μL injected

b) 1 mol/L NaOH, 20 μL injected

図4 1 mol/L Na₂CO₃ および 1 mol/L NaOH 中の陰イオンの測定

カラム, Metrosep A Supp 4 - 250/4.0; 溶離液, 1.8 mmol/L Na₂CO₃/1.7 mmol/L NaHCO₃; 流量, 1.0 mL/min; 温度, 30 °C; 検出器, CD; 注入量, 20 μL. 試料濃度: F=2 mg/L, Cl=2 mg/L, NO₂=10 mg/L, Br=10 mg/L, NO₃=10 mg/L, PO₄=20 mg/L, SO₄=10 mg/L.

できることが分る. なお, Na₂CO₃ を多く含む試料の場合, インライン中和デバイスを通過させることで試料溶液の中和はできるが, 試料中に高濃度の炭酸イオン (CO₃²⁻) が残存してしまう. 炭酸イオンは, クロマトグラム中に炭酸ディップとして現れて定量の妨害となる. この炭酸イオンによる妨害はサプレッサの後ろに炭酸サプレッサ (MCS) を接続することで解消できる.

1 mol/L NaOH で調製した陰イオン標準液の場合 (図右黒線) には, ウォーターディップの位置に出現する正のピークは Na₂CO₃ のときよりも小さいが, 陰イオンに基づくと思われるピークを明確に認識することができない. 一方, インライン中和システムを用いた場合 (図右緑線) には, 7 種陰イオンのピークが良好なピーク形状で観察され, 試料 pH の影響を受けずに精度良く測定できることが判る. なお, NaOH の場合も環境中の炭酸ガスを吸い込んでいる可能性があるため炭酸サプレッサを使用するのが好ましい. 図4において, インライン中和システムで測定された陰イオンのピーク面積値を, 純水で調製した陰イオン標準液のピーク面積値と比較したところ, すべての陰イオンで 98 % 以上であった.

3.3 工業用 NaOH 中の陰イオンの定量²⁾

工業用 NaOH 水溶液 (濃度: 48 % w/v) の試験方法としては日本産業規格 JIS K 1200 があり, 日本ソーダ工業会 (JSIA) の業界規格 JSIA 01-1998³⁾ でも JIS K 1200 が規定されている. 塩化物イオンの試験方法としては, JIS K 1200-3-1⁴⁾ にチオシアン酸水銀 (II) 吸光光度分析方法, JIS K 1200-3-2⁵⁾ にホルハルト改良法およびイオンクロマトグラフ分析方法が規定されている. 硫酸イオンの試験方法は, JIS K 1200-4⁶⁾ に硫酸ナトリウム含有量の求め方として, 硫酸バリウム比濁法, クロム酸バリウム吸光光度分析方法およびイオンクロマトグラフ分析方法が規定されている. しかし, 水銀含有廃棄

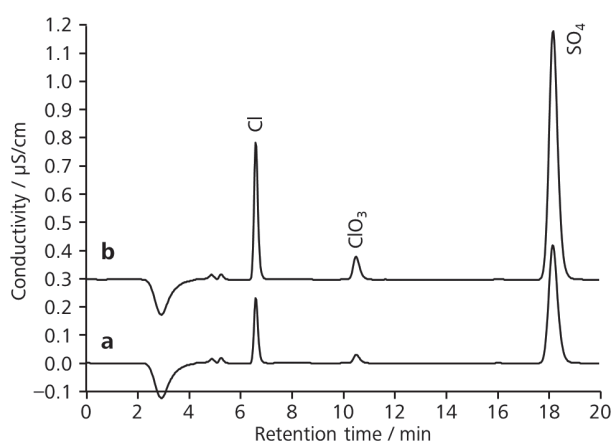


図5 インライン中和-IC による試薬特級 48 % w/v NaOH 水溶液 a) および標準添加試料 b) 中の陰イオンの測定

カラム, Metrosep A Supp 16 Guard/4.0 + Metrosep A Supp 7 - 150/4.0; 溶離液, 3.6 mmol/L Na₂CO₃; 流量, 0.7 mL/min; 温度, 45 °C; 濃縮カラム, Metrosep A PCC 2 HC/4.0; 注入量, 20 μL.

物の規制⁷⁾⁸⁾ が強化されており, チオシアン酸水銀 (II) 吸光光度分析方法に代わり JIS K 1200-3-2⁵⁾ のイオンクロマトグラフ分析方法が主流となると推定される.

図5に, 本インライン中和-IC システムを用いて測定した試薬特級 48 % w/v NaOH 水溶液中の標準陰イオンのクロマトグラムを示す. 試料は JIS K 1200-3-2⁴⁾ に従って 10 倍希釈し, その 20 μL をインライン中和-IC システムに注入した. 試薬特級 48 % w/v NaOH 水溶液からは塩化物イオン, 塩素酸イオンおよび硫酸イオンが検出され, それぞれの定量値 (元液換算, $n=3$) は 2.19 mg/L, 1.19 mg/L および 11.10 mg/L であった. 定量値の繰り返し再現性 (RSD, $n=3$) は 0.4 % 以下, 添加回収率は 99.5~103.3 % と良好であった.

なお, 上記条件下での, 塩化物イオンおよび塩素酸イオンの検出限界 ($S/N=3$) はそれぞれ 0.19 μg/L および 0.45 μg/L, また定量下限 ($S/N=10$) は, 0.63 μg/L および 1.50 μg/L であった. 硫酸イオンは中和デバイス

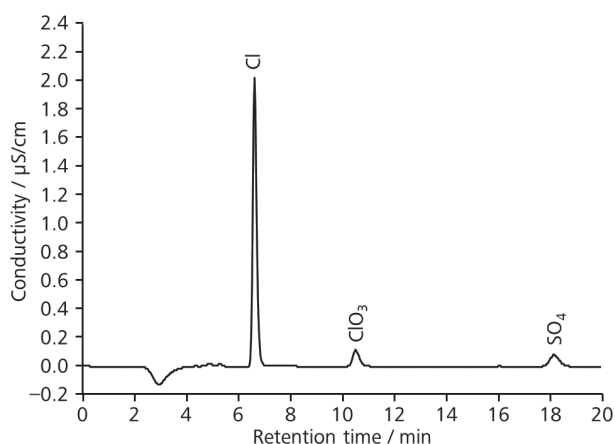


図6 10倍希釈工業用NaOH水溶液中の陰イオンの測定
測定条件は図5と同じ。

表1 工業用NaOH水溶液中の陰イオンの測定結果

	単位	Cl	ClO ₃	SO ₄
定量値	mg/L	1.427	0.465	0.235
再現性 RSD	%	0.84	0.83	0.67
添加濃度	mg/L	1.537	0.516	0.264
測定値	mg/L	3.016	0.992	0.493
回収率	%	101.8	101.1	102.6
再現性 RSD	%	0.59	0.56	0.67
元液濃度	mg/L	14.27	4.65	2.35

の強酸性陽イオン交換樹脂に基づくブランクピークが検出され、その平均は0.018 mg/L、繰り返し再現性(RSD, $n=3$)は9.6%であった。このブランク値の標準偏差から計算した検出限界(3σ)および定量下限(10σ)はそれぞれ5.20 $\mu\text{g/L}$ および17.32 $\mu\text{g/L}$ であった。

次いで、工業用NaOH水溶液(濃度:48 % w/v)中の陰イオンの定量を行った。工業用NaOH水溶液には1種と2種の2種類があり、JSIA 01-1998³⁾には、塩化ナトリウム濃度としてそれぞれ0.05 %以下および1.3 %以下の品質が規定されている。これらの値を塩化物イオン濃度に換算すると、それぞれ、0.0303 % (303 mg/L)以下および0.788 % (7880 mg/L)以下となる。

工業用NaOH水溶液(濃度:48 % w/v)を、JIS K 1200-3-2⁵⁾に従って10倍希釈し、その20 μL をインライン中和-ICシステムに注入して測定した結果を図6に示す。工業用NaOH水溶液においても、試薬NaOH水溶液と同様に塩化物イオン、塩素酸イオンおよび硫酸イオンの3成分が検出された。定量結果を表1に示す。塩化物イオン濃度は14.3 mg/L(塩化ナトリウム換算濃

度は23.5 mg/L)であり、JSIA 01-1998³⁾に既定されている1種の品質以下であった。3種陰イオンの定量値の繰り返し再現性は1 %以下で、添加回収率は101.1~102.6 %と良好であった。

4 おわりに

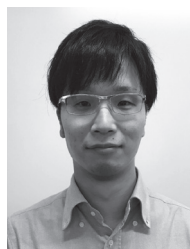
本稿では、サプレッサのイオン除去機能を活用した中和デバイスを用いたインライン中和-ICによる高濃度NaOH中の陰イオンの定量について紹介した。本法を用いることで、高pH試料中の微量陰イオンを再現性良く定量可能となる。インライン中和-ICは、工業用アルカリ水溶液の他、アルカリ抽出液や高塩濃度試料等の中の陰イオンの定量に有用であり、種々の分野で使用されることを期待する。

文 献

- 1) 鈴木清一, 山本喬久, 小林泰之, 井上嘉則: 分析化学(*Bunseki kagaku*), **68**, 163 (2019).
- 2) 鈴木清一, 山本喬久, 小林泰之, 井上嘉則, 吉川賢治, 遠山岳史: 分析化学, **69**, 291 (2020).
- 3) 日本ソーダ工業会規格 JSIA 01, 水酸化ナトリウム液(液体か性ソーダ) (1998), (日本ソーダ工業会).
- 4) JIS K 1200-3-1, 工業用水酸化ナトリウム—第3部: 塩化物含有量の求め方—第1節: チオシアン酸水銀(II)吸光光度分析方法 (2000), (日本規格協会).
- 5) JIS K 1200-3-2, 工業用水酸化ナトリウム—第3部: 塩化物含有量の求め方—第2節: ホルハルト改良法, イオンクロマトグラフ分析方法 (2000), (日本規格協会).
- 6) JIS K 1200-4, 工業用水酸化ナトリウム—第4部: 硫酸ナトリウム含有量の求め方 (2000), (日本規格協会).
- 7) 環境省: 水銀廃棄物の適正処理について, (https://www.https://www.env.go.jp/recycle/waste/mercury-disposal/H2906_setsume_01.pdf), (accessed 2021-9-15).
- 8) 環境省: “水銀廃棄物ガイドライン”, 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 平成29年6月.



小林泰之 (Yasuyuki KOBAYASHI)
メトロームジャパン株式会社 (〒143-0006 東京都大田区平和島6-1-1 東京流通センターアネックス 9F). 《趣味》料理, 旅行.
E-mail: yasuyuki.kobayashi@metrohm.jp



山本喬久 (Takahisa YAMAMOTO)
メトロームジャパン株式会社 (〒143-0006 東京都大田区平和島6-1-1 東京流通センターアネックス 9F). 《現在の研究テーマ》インライン前処理-ICシステムの構築及びその応用に関する研究. 《趣味》カメラ, 読書, 愛犬との散歩.
E-mail: takahisa.yamamoto@metrohm.jp

メトロームジャパン株式会社ホームページ

<https://www.metrohm.com/ja-jp>

メトロームジャパン株式会社イオンクロマトグラフページ：

https://www.metrohm.com/ja-jp/products-overview/ion_chromatography/

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器，分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術，
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術，
- 3) 分析機器および分析手法の応用例，
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説，
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項，
- 6) その他，分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては，新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく，既存の装置や技術に関わるもので構いません。また，社会的要求が高いテーマや関連技術については，データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]