

# イオンクロマトグラフィー

森 勝 伸

## 1 はじめに

イオンクロマトグラフィー (ion chromatography, IC) は、イオン交換樹脂を充填した分離カラムと、試料を分離カラムに送り込む溶離液によって、分析対象のイオンをイオン交換分離し、電気伝導度検出器によって検出する分析方法である。IC は、Small らが“Novel ion exchange chromatographic method using conductivity detection”<sup>1)</sup>と題した論文を発表して以来、飛躍的な進歩を遂げ、今日も無機陰イオンと陽イオンをはじめ、有機酸やアミンなど、種々なイオンの多成分同時分析法として広範囲な分野で用いられている。

本稿では、ICに興味を持っている企業、研究所、学校等の関係者を中心に、最も汎用性の高いイオン交換型の分離モードに関する装置構成、分離原理、定量分析の操作に絞って解説する。なお、本稿に記載の「イオンクロマトグラフ」と「イオンクロマトグラム」については、あらかじめ下記をご確認いただきたい。

- ・イオンクロマトグラフィー (IC)：イオン交換樹脂カラムと溶離液によってイオンを分離分析する方法。
- ・イオンクロマトグラフ：ICに関する機器・装置。
- ・イオンクロマトグラム：ICによって分離されたイオンの分離状態を示した像。

## 2 イオンクロマトグラフ

IC は、イオン交換樹脂を詰めた分離カラム (イオン交換樹脂カラム) と溶離液、溶離液と試料を送る送液ポンプ、試料導入部 (インジェクター)、溶離液の導電性

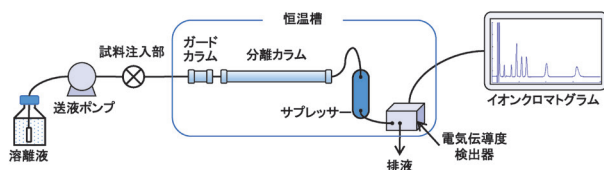


図1 イオンクロマトグラフの基本構成

イオンを除去するサブプレッサー、分離されたイオン種を検出する検出部及びデータ処理部で構成される。この構成は分析の目的に応じて変更されることがあるが、ほとんどは図1に示したものが基本となっている。

### 2・1 溶離液

溶離液は、イオンクロマトグラフの試料注入部に注入された試料を、分離カラム (イオン交換樹脂カラム) に送りこみ、分離されたイオンを検出器まで移動させるものであり、液体クロマトグラフィー (LC) の移動相に相当する。

溶離液の種類は、分析対象のイオンの種類によって異なる。無機陰イオンを分離分析する場合は、分離カラムに陰イオン交換樹脂カラムを、溶離液に炭酸ナトリウムや水酸化カリウム等の塩基を用い、無機陽イオンの場合は、分離カラムに陽イオン交換樹脂カラムを、溶離液にメタンスルホン酸や硝酸等の酸を用いる。

通常、ICに用いる溶離液は、均一な濃度と化学組成を有する溶離液を用いる。このような種類の溶離液を用いてイオンを分離する方法を「イソクラティック溶離法」と呼ぶ。また、分析対象イオンの中で、イオン交換樹脂カラムに強く保持され、イソクラティック溶離法では長時間の分析を要する場合には、「グラジエント溶離法」を用いる。この溶離法は、分析の途中で段階的に溶離液の濃度や化学組成を変化させ、全体の保持時間を短縮させるときに用いられる。

また、溶離液の濃度と化学組成は、イオン交換樹脂での分析対象イオンのイオン交換分離を制御する重要な役割を果たす。例えば、試料溶液中のイオンを速く溶出させるには、溶離液の濃度を増加させたり、溶出力の強い溶液に代えたりすることで達成される。

### 2・2 分離カラム

イオン交換樹脂を充填した分離カラムは、溶離液と共にイオン分離の“要”となるものであり、LCの固定相に相当する。ICの分離機構は、イオン交換樹脂に固定された溶離液中のイオンと溶離液内の試料イオンとの間で生じるイオン交換反応が主である。他にもイオン排

除・浸透作用，イオン対作用，水素結合，疎水性相互作用等があるが，ここでの詳細な説明は割愛させていただく。

なお，図1には分離カラムの前に分離カラムの劣化を防止するためのガードカラムが示されている。ガードカラムには分離カラムと同じイオン交換樹脂が充填されており，フィルターの詰まりや充填剤への試料中の夾雑物の吸着による劣化を防止する。分離カラムの劣化は，カラムの入り口で生じるため，ガードカラムそのものの長さは約1~2 cmと短い。

### 2.3 分離機構

次に，ICの分離機構を陰イオンのイオン交換分離を例に説明する。

**Step 1** 溶離液中に存在する陰イオン（溶離液陰イオン）は，静電効果によって陰イオン交換樹脂表面の正電荷を帯びた陰イオン交換基に吸着した後，連続して送り込まれる別の溶離液陰イオンが吸着することで脱着する（図2 a）。このように，溶離液陰イオンがイオン交換樹脂に対して吸着と脱着を繰り返し，イオン交換基に対する吸着と脱着の速度が同じ状態になることを平衡状態という。

**Step 2** イオン交換分離は，主に静電的な相互作用によってイオンを識別する。電気的中性を保つために，陰イオン交換基には溶離液陰イオン（例えば，OH<sup>-</sup>）が固定されている（Step 1）。ここに試料陰イオンが送り込まれると，陰イオン交換基上で交換反応が起こり，試料陰イオンが陰イオン交換基に吸着される（図2 b）。溶離液は連続的に送り込まれるので，溶離液陰イオンが吸着すると試料陰イオンは脱着される（図2 c）。

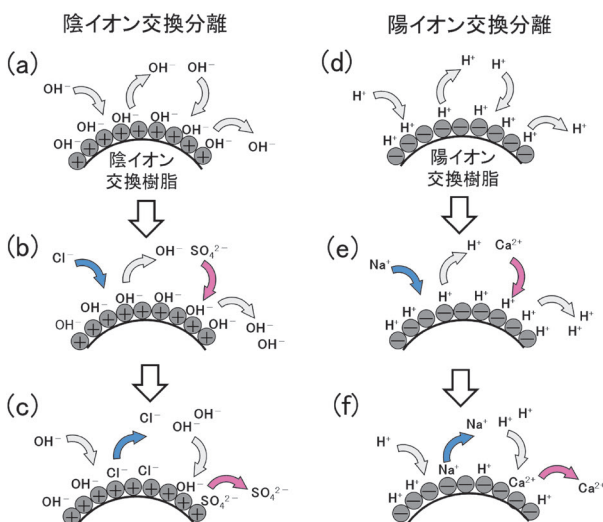


図2 イオン交換分離の原理

**Step 3** Step 2で説明したイオン交換反応が繰り返し起こり，試料陰イオンの電荷数，極性，水和の強さなどによって，陰イオン交換基上での溶離液陰イオンとの交換の速さが異なることから分離が生じる。

一方，試料陽イオンの交換分離は，陰イオンの交換分離の説明と電荷が逆と考えてよい（図2 d-f）。陽イオン交換基に固定された溶離液陽イオンと同じ電荷をもつ他の陽イオン（試料陽イオン）が導入されると陽イオン交換反応が生じ，試料陽イオンの電荷数，極性，水和の強さなどによって分離が生じる。通常，陽イオン交換分離での溶離液は酸を用いるので，溶離液陽イオンはH<sup>+</sup>となる。したがって，陽イオン交換基表面に吸着した溶離液中のH<sup>+</sup>が試料陽イオンと交換作用を示し，吸脱着の速度差によって分離が生じる。

### 2.4 検出器

#### 2.4.1 電気伝導度検出器（導電率検出器）

ICの検出器で最も汎用されているのが，電気伝導度検出器（conductivity detector, CD）である。CDは，導電率検出器とも呼ばれており，原理的に電離した化学種であれば検出することができる。また，検出感度は，強酸性の陰イオン（Cl<sup>-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等）や強塩基性の陽イオン（Na<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup>，Ca<sup>2+</sup>等）のように，水溶液中で完全に電離するイオンの方が，弱酸性の陰イオン（ギ酸，酢酸等）や弱塩基性の陽イオン（アンモニウムイオン，メチルアミン等）のように一部電離したイオンよりも高くなる。これらは，イオン1 mol当たりの電気伝導率（極限当量伝導率）に関連しており，その値が高いものほど，検出感度は高くなる。表1のように，陽

表1 主なイオンの極限当量伝導率（25℃）<sup>2)</sup>

陽イオン	10 <sup>-4</sup> S·m <sup>2</sup> /mol	陰イオン	10 <sup>-4</sup> S·m <sup>2</sup> /mol
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	198.6
Li <sup>+</sup>	38.7	F <sup>-</sup>	54.4
Na <sup>+</sup>	50.1	Cl <sup>-</sup>	76.4
K <sup>+</sup>	73.5	Br <sup>-</sup>	78.1
Rb <sup>+</sup>	77.8	I <sup>-</sup>	76.8
Cs <sup>+</sup>	77.3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	71.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	59.0	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33.0
Mg <sup>2+</sup>	53.1	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57.0
Ca <sup>2+</sup>	59.5	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69.0
Sr <sup>2+</sup>	59.5	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	80.0
Ba <sup>2+</sup>	63.9	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	52.0
		ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.6
		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.9
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72.0

イオンの極限当量伝導率は水素イオン (H<sup>+</sup>) が最大であり、陰イオンは水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) が最大である<sup>2)</sup>。CD はほとんどのイオン種を広い濃度範囲で検出できるので、分離された多成分のイオンを一斉に検出するには有用な検出器である。しかし、その感度は、各イオンの極限当量伝導率が固有であるため分析するイオンの数だけ検量線を作成する必要がある。

### 2・4・2 サプレッサー

2・4・1で述べたように、ICに用いる検出器には、分離されたイオンを一斉検出できる電気伝導度検出器 (CD) を用いることが多い。一方、溶離液はイオン交換樹脂に吸着する試料イオンを溶離して検出器まで運ぶためには、数 mM~数十 mMの酸、塩基あるいは塩を必要とする。そのため、溶離液中の電解質も試料イオン同様に CD に応答するので、溶離液をそのまま CD に導入すると、溶離液の濃度に依存してベースラインが高くなる。これによって試料イオンを感度よく検出させるのを難しくさせる。この問題を解決する装置がサプレッサーである。

サプレッサーは、図1のように、分離カラムとCDの間に接続されるものであり、分離カラムから流れてくる溶離液を、イオン交換反応を利用して溶離液中の電解質を非電離状態の化学種に変化させ、ベースラインの電気伝導度を低下させる。これによって、試料イオンの検出感度は改善され、高感度検出が達成される (図3)。

陰イオン分析用のサプレッサーでは、炭酸ナトリウムや水酸化カリウム等の塩基性の溶離液を通すと、式(1)のように、水素イオンとの陽イオン交換反応によって非電解質 (炭酸や水) に変換される。ここで、読者の中には、試料陰イオンも溶離液と同じような反応が起こらないのかという疑問があると思われるが、その答えは “Yes” である。試料イオンもイオン交換分離を経た後、サプレッサーを通過すると、式(2)のように水素イオン型になる。サプレッサーを通過した溶離液は塩基性から中性付近に変化するが、強酸性の陰イオンは完全に酸解離した状態であり、弱酸性の陰イオンも中性ではほぼ酸解離した状態であるため、検出感度が維持される。

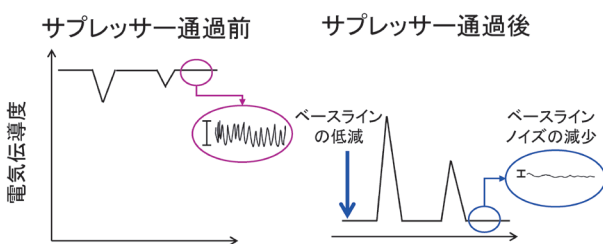
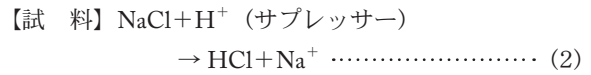
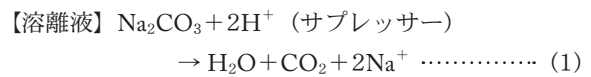


図3 サプレッサーによるクロマトグラムの変化



### 2・4・3 サプレッサーの種類

サプレッサーの種類には、水素型陽イオン交換樹脂を用いるゲル方式、イオン交換膜を用いる膜透析方式がある。ゲル方式は1回用いると装置から排出されるが、膜透析方式は、再生液として別途水素イオンが供給されるため繰り返し用いることができる。なお、膜透析方式は硫酸水溶液を用いる化学反応方式 (図4a) と、水または検出器から排出された液を電気分解して生成させる電解方式 (図4b) がある。

サプレッサーの主な効果は、溶離液由来のベースラインを下げることであるが、もう一つの効果はベースラインのノイズを低減できることである。イオンクロマトグラフでは、溶離液の送液にプランジャーポンプを使用する。微量濃度のイオン分析など、ベースラインのノイズが問題とされる濃度領域では送液ポンプに基づく圧力変動の影響を無視できなくなる。しかし、CDの前にサプレッサーを通すと、溶離液の電気伝導度が低くなるので、ポンプ由来の圧力変動の影響を大きく低減できる (図3)。ベースラインのノイズが小さくなると、イオンのピーク高さ (シグナル-ノイズ比) が相対的に大きくなるので、定量下限値が低くなり、微量濃度のイオンを高精度に定量できるようになる。

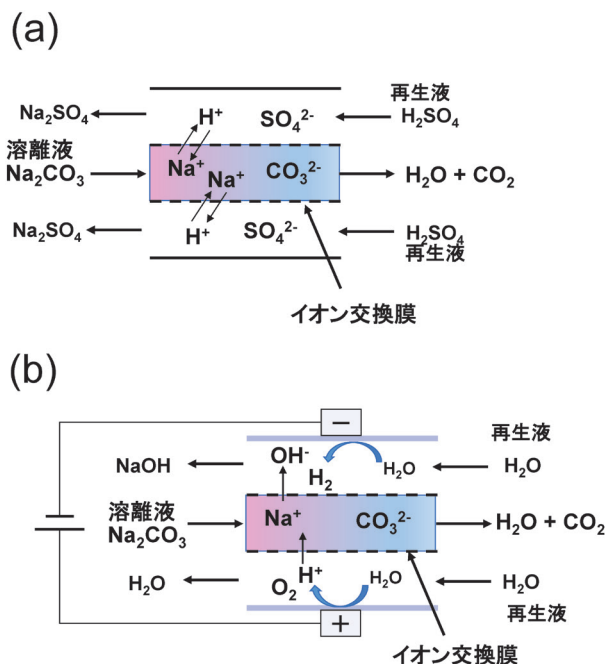


図4 膜透析方式サプレッサーの概念図

(a) 化学反応方式, (b) 電解方式.

#### 2・4・4 紫外可視吸光検出器

ICでは、電気伝導度検出器の他に、紫外可視吸光検出器（UV-Vis 検出器）が用いられている。UV-Vis 検出器によるイオンの分析は種々あるが、主なものとしてUV吸収を持つ陰イオンを選択的に検出する直接分析法と、分離後に反応試薬によって発色させて分析するイオンクロマトグラフ-ポストカラム誘導体化法がある。

##### 2・4・4・1 直接検出法

直接分析法は、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 等、200～220 nmあたりに吸収を持つイオンを測定する場合に用いる。特に、海水試料や血清試料など、塩化物イオンを高濃度に含む試料では、検出波長を $\text{Cl}^-$ がほとんど吸収しない波長（210 nmあるいはそれよりも長波長）に設定し、その波長を吸収するイオンのみを測定することができる。また、溶離液に紫外可視領域の吸光度が極めて低い化合物を用いれば、サブレッサーを設置することなく高感度にUV検出できる。

##### 2・4・4・2 イオンクロマトグラフ-ポストカラム誘導体化法（IC-PC法）

IC-PC法は、銅（II）、亜鉛（II）、ヒ酸（V）等、環境水や飲料水中に微量に存在するイオンを分析する場合に、イオン交換樹脂カラムによって分離した後、選択的に発色試薬と反応させ、UV-Vis 検出器で選択的かつ高感度に分析するものである。

この装置構成は、図5に示されるように、分離カラムの後に接続される。この方法は、大気、雨水、河川水、飲料水、海水等に含まれる高濃度の共存イオン種との分離分析が困難なイオンを選択的に分析できるメリットがある。

IC-PC法には、主に一段階で目的のイオンと1種類あるいは2種類以上の試薬と反応させて発色させる方法、第一段階で目的のイオンの化学形態を変化させ、第二段階で発色させる方法がある（図5）。代表的なものとして、微量重金属イオンの一斉分析には4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール（PAR）、クロム六価（ $\text{CrO}_4^{2-}$ ）をメタノール-硫酸溶液に溶解したジフェニルカルバジドと反応させて発色させる方法、ケイ酸イオンやリン酸イオンをモリブデン酸塩及び硫酸を用いて発色させる方法、シアン化物と塩化シアンの分析に対して1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン/4-ピリジンカルボン酸溶液による発色によって可視光検出器で測定する方法、臭素酸イオンに対し臭化カリウム-硫酸溶液との反応によって三臭素イオンを生成しUV検出器で測定する方法等がある（表2）。特にシアン化物イオン及び塩化シアン、そして臭素酸イオンのIC-PC法は水道水の水質検査方法に採用されている<sup>3)4)</sup>。

最近では、微量なイオン成分を検出するため、超微量分析が可能なイオンクロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析（IC-ICP-MS）の利用が増えているが、ランニングコストが非常に高いため、IC-PC法は現在も根強く利用されている。

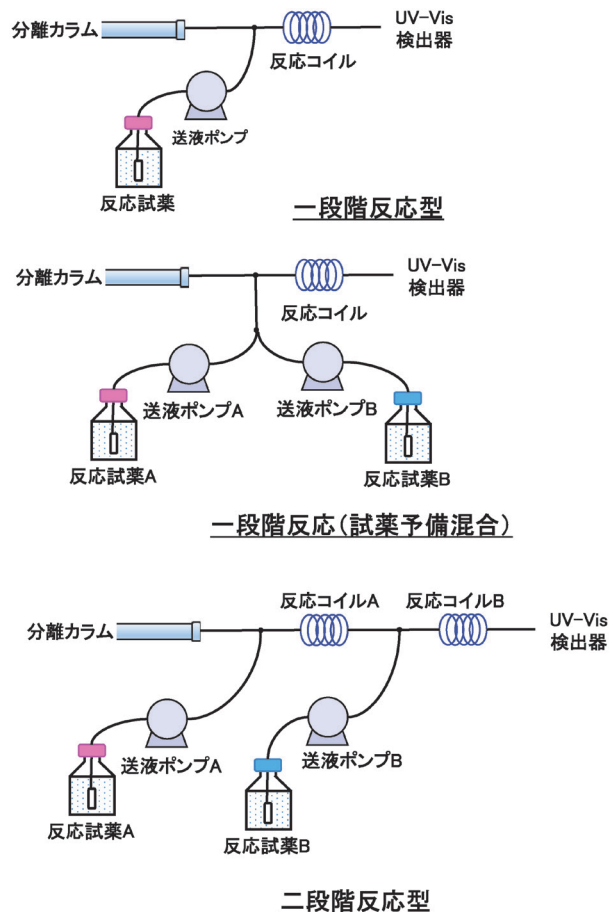


図5 イオンクロマトグラフ-ポストカラム誘導体化法の概略図

表2 ポストカラム誘導体化法の主な適用例

分析対象イオン	反応試薬	検出波長 (nm)
$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等	ピリジルアゾレゾルシノール-ジメチルアミノエタノール	500～530
$\text{BrO}_3^-$	(1) 亜硝酸ナトリウム (2) 臭化カリウム-硫酸	268
$\text{CN}^-$ 、 $\text{CNCI}$	(1) クロラミンT溶液/リン酸（塩素化剤） (2) 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン/4-ピリジンカルボン酸（発色剤）	638
$\text{Cr}$ (IV) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )	ジフェニルカルバジド-メタノール-硫酸	520～530
P、Si	モリブデン酸-硫酸	370～410

## 2・5 ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフィー

通常のイオンクロマトグラフは、分離カラムと電気伝導度検出器の間にサプレッサーを挿入し、試料イオンを高感度に検出するが、サプレッサーを介さずに分離されたイオンを電気伝導度によって検出する方法がある<sup>5)</sup>。これをノンサプレッサー方式あるいはノンサプレッサー型ICと呼ぶ。この方法は、溶離液に電気伝導度検出器に対して応答の低い弱酸や弱塩基、低濃度の強酸や強塩基を用いて行う。

分析対象が陰イオンの場合、溶離液に電気伝導度検出の応答が低いフタル酸や安息香酸のカリウム塩を1~2 mMの範囲で用いると、少なくとも100 µg/L程度まで、サプレッサー無しで高感度にイオンを分析できる。陽イオンの場合も、低濃度(2 mM以下)のメタンスルホン酸、硝酸等を用いることで分析が可能である。実際、陽イオンのICではノンサプレッサー方式を用いていることが多い。

ノンサプレッサー型ICはサプレッサー付きのICよりも装置構成が簡単なため、ランニングコストも抑えられる。欠点としてはサプレッサーを付けたICよりもベースラインは高くなるため、定量下限が高くなる傾向がある。

## 3 イオンクロマトグラフィーの基本操作

ここでは、ICに必要な注入試料と定量分析の基本操作を解説する。

### 3・1 注入試料

試料をイオンクロマトグラフに導入する前に、試料が分析対象イオンの分析に適正な状態であるかを判断する必要がある。例えば、粒子状成分が多く含まれる試料には、孔径0.45 µm以下のフィルターでろ過を行う。雨水、河川水、飲料水等に含まれる主要イオンの濃度はmg/Lオーダーであることが多く、粒子状成分の除去や希釈によってイオンクロマトグラフに注入できる。

一方、非常に濃度が高い塩を含む試料を注入すると、分析対象イオンの分離検出を妨害するだけでなく、分離カラムの寿命を縮める原因にもなる。この場合には、適正濃度まで希釈する必要がある。ただし、高塩濃度を含む試料を希釈するだけでは、分析対象のイオンも希釈され検出できなくなる可能性があるため、固相抽出法による夾雑物の分離や分析対象イオンの濃縮を行うことができる。

また、分析試料の形体が廃棄固体物、電気・電子構成物、スラグのような固体であり、その中のハロゲンや硫黄を分析する場合には、燃焼法が用いられている。燃焼法には、管状炉燃焼法や酸素燃焼フラスコ法等<sup>6)</sup>があり、これらによって試料を燃焼し、生成したガスを分析対象イオンに応じた吸収液に吸収させ、ICで分析する。実

際、燃焼装置とイオンクロマトグラフとを組み合わせたものが市販されており、公定法(JIS K 6233: ゴム-イオンクロマトグラフィーによる全硫黄の求め方)にも採用されている。

### 3・2 定量分析

#### 3・2・1 カラムのコンディショニング(平衡化)

まず、イオンクロマトグラフの測定方法に従い溶離液を準備する。溶離液は、空気などが多く含まれると、ポンプによる送液が不安定になるため、あらかじめ脱気を行う。また、分析前には溶離液を分離カラムに通液し、検出器に出力されるベースラインが安定するまで行う。この操作は、溶離液とイオン交換基の溶離イオンの分配を「平衡化」させることで、再現性のある定量分析を実現できるようになる。目安としては30分程度とされているが、再現性の高い定量分析を行うには、確実にベースラインが安定するまで平衡化に十分時間を取っていただくことを推奨する。

#### 3・2・2 検量線の作成

試料中の分析対象イオンの定量を行うために、もう一つ大事なことが検量線を作成することである。あらかじめ濃度のわかった分析イオンを含む標準試料溶液を段階的に希釈調製し、各標準試料溶液を機器に一定量導入し、得られたクロマトグラムより応答値(ピーク面積または高さ)を計測する(図6)。検量線は標準溶液中の

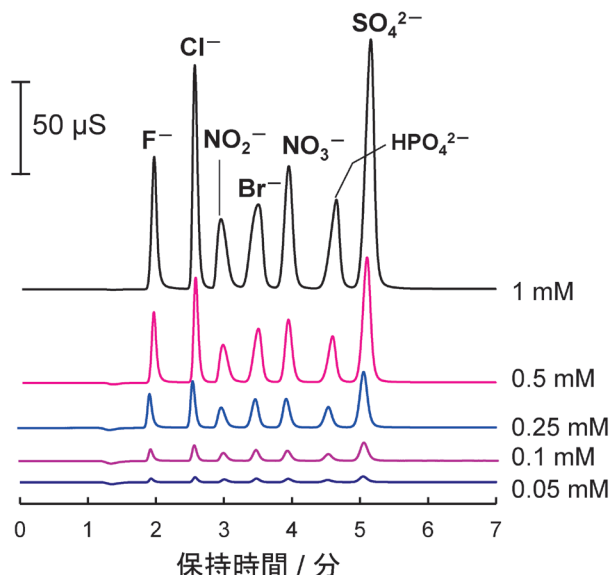


図6 標準試料中の陰イオンのイオンクロマトグラム  
分離カラム：水酸化物型強塩基性陰イオン交換樹脂カラム(東ソー製 TSKgel SuperIC-Anion HS: 100 mm×4.6 mm I.D.)。溶離液：3.8 mM NaHCO<sub>3</sub>+3.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。流量：1.0 mL/min。温度：40℃。検出器：サプレッサー付電気伝導度検出器。サプレッサー：ゲルサプレッサー方式(東ソー製 TSKgel Suppress IC-A)。注入試料：NaF, NaCl, NaNO<sub>2</sub>, NaBr, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

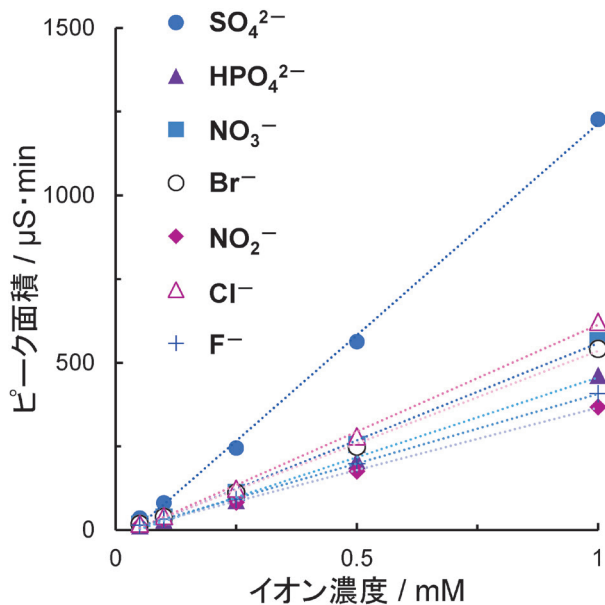


図7 標準試料中の陰イオンの検量線  
分析条件は図6と同じ。

分析対象イオンの濃度を横軸に、ピークの高さあるいは面積を縦軸にして作成する。この検量線の作成方法は絶対検量線法と呼ばれている。図7に示されるように、最小二乗法から得られる関係式を導いておき、未知試料中のイオン種の応答を、関係式に代入することで濃度を決定することができる。この関係式は一次式 ( $y=ax+b$ ) で表わされ、相関係数は0.999以上が理想的とされている。

未知試料中の分析対象イオンは、分析条件が一定であれば、同じ時間に溶出し、そのときに得られるピークの高さまたは面積を関係式に代入することで、その濃度を決定することができる。

## 4 イオンの分離に及ぼす要因

### 4.1 溶離液の種類と濃度

溶離液は、その組成や濃度によってイオンの保持時間や分離能等を大きく変化させることができる。

陰イオンのイオン交換分離に用いられる溶離液には、主に炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) や水酸化カリウム (KOH) 等の塩基が一般的であるが、その種類によって試料陰イオンの溶出時間が変わってくる。例えば、陰イオン交換基に吸着する溶離液中の2価の  $\text{CO}_3^{2-}$  は、1価の  $\text{OH}^-$  よりも試料陰イオンを速く溶出させることができる。したがって、同じ濃度であれば、 $\text{CO}_3^{2-}$  を含む炭酸ナトリウムの方が  $\text{OH}^-$  を含む水酸化カリウムよりも溶出力が強い。また、炭酸ナトリウムに炭酸水素ナトリウムを混ぜていくと、溶離液に溶出力の弱い1価の陰イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) が増加し、溶出時間は長期化する(図8)。さらに、化学組成は同一にし、溶離液の濃度を上げると、イオン交換基に対する溶離液イオンと試料イ

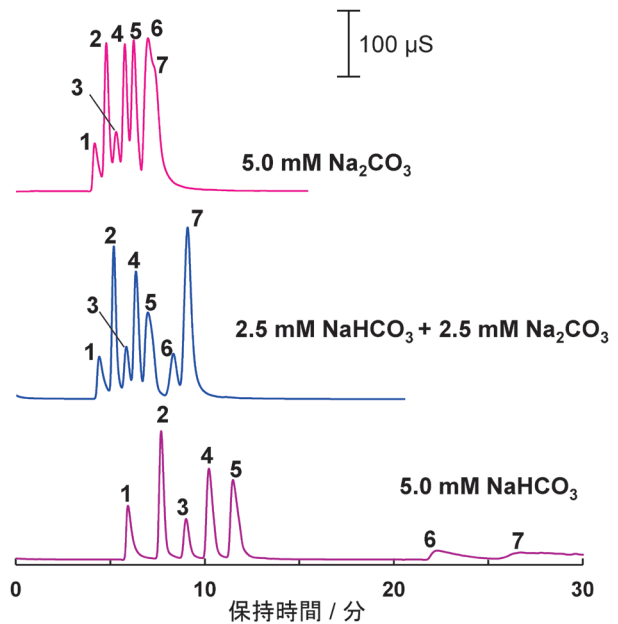


図8 陰イオンのイオンクロマトグラムに及ぼす炭酸緩衝液の組成の影響

分離カラム：水酸化物型強塩基性陰イオン交換樹脂カラム（東ソー製 TSKgel SuperIC-AZ：150 mm×4.6 mm I.D.）。流量：0.8 mL/min。温度：40℃。検出器：サプレッサー付電気伝導度検出器。サプレッサー：ゲルサプレッサー方式（東ソー製 TSKgel Suppress IC-A）。ピーク：1.  $\text{F}^-$ , 2.  $\text{Cl}^-$ , 3.  $\text{NO}_2^-$ , 4.  $\text{Br}^-$ , 5.  $\text{NO}_3^-$ , 6.  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 7.  $\text{SO}_4^{2-}$ （各1 mM）。

オンが競合するため、試料イオンの分配が妨げられ、溶出時間が速くなる。

一方、陽イオンのイオン交換分離に用いられる溶離液には、メタンスルホン酸、硫酸、硝酸等の酸があげられる。このとき、試料陽イオンは陽イオン交換基に吸着した溶離液中の水素イオン ( $\text{H}^+$ ) との交換の速さによって分離が生じる。陽イオンに対する溶出力は弱酸（酢酸、酒石酸、フタル酸等）よりも強酸（メタンスルホン酸、硝酸、硫酸等）の方が強く、1価の陰イオン ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) を含む強酸よりも2価の陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を含む強酸の方が強い。

### 4.2 溶出順

イオンの溶出順は分離カラムと溶離液の組み合わせによって決まる。イオン交換基は1価のイオンよりも2価のイオンを強く保持する傾向がある。また、疎水性が高いイオンは、疎水性が低いイオンよりもイオン交換樹脂に保持されやすい傾向がある。

例えば、陰イオン交換基に対し1価の塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) よりも2価の硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の方が強く保持され、同じ価数であれば、 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  のようにイオン半径が大きく、疎水性が高いものが強く保持される。また、図6に示されるような、第4級アンモニウム基 ( $-\text{NR}_3^+$ ; Rは炭化水素) を有する強塩基性陰イオン交換樹脂カラムを用いる場合には、弱酸性の  $\text{F}^-$

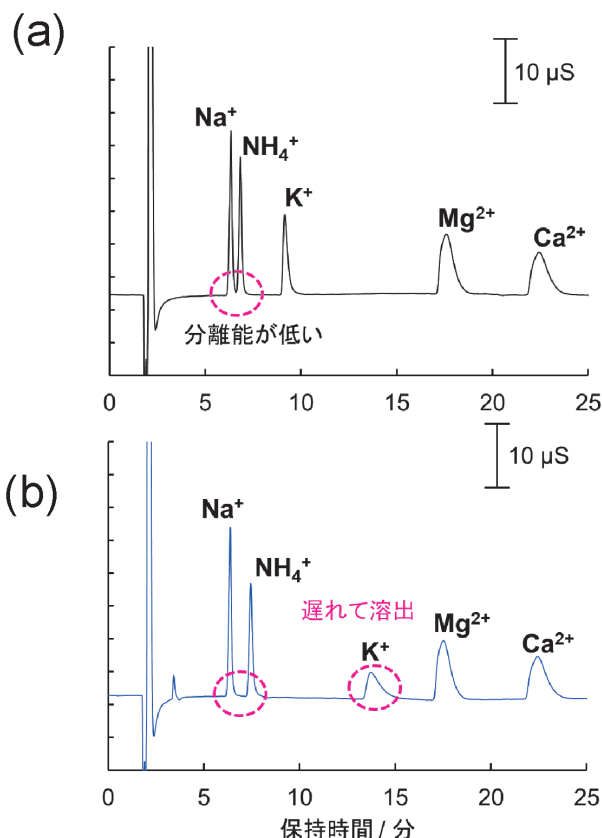


図9 ICによる陽イオンのイオンクロマトグラム

分離カラム：水素型強酸性陽イオン交換カラム（東ソー製 TSKgel Super IC-CR：150 mm×4.6 mm I.D.）。溶離液：(a) 1.5 mmol/L メタンスルホン酸，(b) 1.5 mmol/L メタンスルホン酸+1 mmol/L 18C6。流量 0.6 mL/min。カラム温度：40℃。検出器：電気伝導度検出器（サブレッサー無）。注入試料：NaCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KSCN, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>（各 0.1 mM）。

は強酸性の Cl<sup>-</sup> よりも前に溶出するが、弱酸性の NO<sub>2</sub><sup>-</sup> は Cl<sup>-</sup> よりも後に溶出される。したがって、常に弱酸性の陰イオンが強酸性の陰イオンの前に溶出されるとは限らない。すなわち、陰イオン交換樹脂への保持は、試料陰イオンの酸性度の強さだけでなく、イオン半径や水に対する親和性等、様々な要因が重なって溶出順が決定される。

一方、陽イオンはスルホ基（-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を有する強酸性陽イオン交換樹脂カラムに対し 1 価の Na<sup>+</sup> よりも 2 価の Mg<sup>2+</sup> の方が強く保持され、同じ価数であれば、Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> となる。図 9 のように、陽イオンは電荷数が大きく、イオン半径が大きい陽イオンが後に溶出される。なお、海水試料や河川水等の Na<sup>+</sup> が高濃度で存在すると、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> や K<sup>+</sup> の測定を妨害することがある。このとき、溶離液に環状構造の 18-クラウン-6（以下、18C6）や有機溶媒のアセトニトリルを添加することがある。特に、18C6 を溶離液に添加すると陽イオン交換樹脂に吸着され、K<sup>+</sup> や NH<sub>4</sub><sup>+</sup> をトラップすることができるので、Na<sup>+</sup> から遅れて溶出させることができる（図 9 b）。

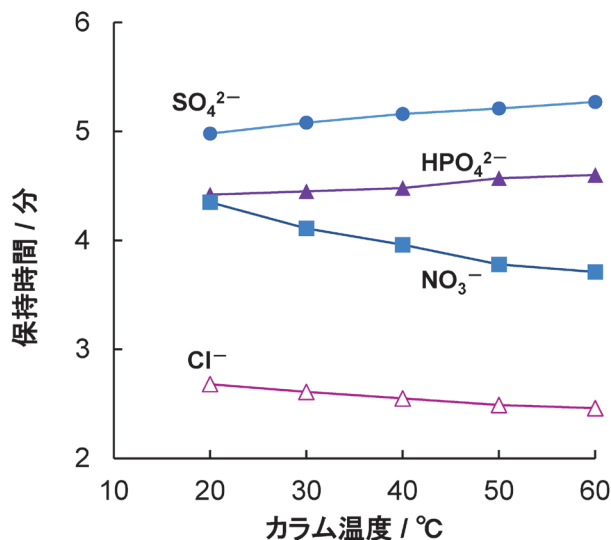


図 10 カラム温度と陰イオンの保持時間の関係

カラム温度：20～60℃。注入試料：NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（1 mM）。その他の分析条件は図 6 と同じ。

なお、カルボキシ基（-COO<sup>-</sup>）を有する弱酸性陽イオン交換樹脂カラムを用いた場合でも、上述した傾向は変わらない。

#### 4.3 カラム温度の影響

カラム温度を変化させると、分離平衡、拡散速度、解離度、溶離液の粘性などが変化し、測定イオンの保持時間が変化する。温度の影響はイオンによって異なり、その度合いはカラムや溶離液によっても異なる。一般的に温度を上げると溶離液の粘性が下がるため、イオン交換基上での溶離液イオンと試料イオンの交換速度が速くなることから、溶出が速くなる傾向がある。一方、硫酸イオンのような、水和されやすい 2 価のイオンは、温度上昇に伴い水和状態が不安定になり、イオン交換基への親和性が増加し、溶出が遅くなることがある（図 10）。

以上のように、分離カラムに応じた溶離液の選択やカラム温度による溶出の変化がみられるが、その他に分離カラムに充填されたイオン交換樹脂の基材の種類、粒径やイオン交換容量、カラムの長さ等も影響する。

今回紹介したように、イオンの分離にかかわる要因は様々であることから、初心者ユーザーには、基本的な操作を身につけた上で、目的に応じたイオンクロマトグラフ条件を検討した方が良いと考えられる。また、細かい分析条件の設定が必要な場合は、イオンクロマトグラフの購入先の企業の技術者や専門家にご相談いただければ幸いである。

#### 5 イオンクロマトグラフィーの公定分析への適用

IC はイオンの分析として優れた性能を持っており、ユーザーも多いことから、公定法として取り入れられて

表 3 IC が用いられている公定法

公定法	規格	分析対象イオン (前処理も含む)
イオンクロマトグラフ分析通則	JIS K 0127	陰イオン, 陽イオン
工業用水試験方法	JIS K 0101	(陰イオン) $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ (陽イオン) $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$
工場排水試験方法	JIS K 0102	(陰イオン) $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ (陽イオン) $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
排ガス中のアンモニア分析方法	JIS K 0099	ホウ酸溶液に吸収 → $\text{NH}_4^+$ として測定
排ガス中の硫黄酸化物分析方法	JIS K 0103	過酸化水素水に吸収 → $\text{SO}_4^{2-}$ として測定
排ガス中の窒素酸化物分析方法	JIS K 0104	$\text{O}_3$ や $\text{O}_2$ で酸化 → 水で吸収 → $\text{NO}_3^-$ として測定
排ガス中の塩素分析方法	JIS K 0106	<i>p</i> -トルエンスルホンアミド吸収液に吸収 → 少量の KCN 溶液と KOH 溶液を添加 → $\text{CNO}^-$ として測定
排ガス中の塩化水素分析方法	JIS K 0107	水に吸収 → $\text{Cl}^-$ を測定
超純水中の金属元素試験方法	JIS K 0553	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
超純水中の陰イオン試験方法	JIS K 0556	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
用水・排水の分析に用いる水	JIS K 0557	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
ゴム-イオンクロマトグラフィーによる全硫黄の求め方	JIS K 6233	管状炉燃焼法や酸素燃焼フラスコ法にゴム試料を燃焼 → ガスを過酸化水素水に吸収 → $\text{SO}_4^{2-}$ として測定
坑水廃水試験方法	JIS M 0202	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
ボイラの給水及びボイラ水-試験方法	JIS B 8224	(陰イオン) $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 等 (陽イオン) $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
光触媒材料の水質浄化性能試験方法	JIS R 1704	メタンスルホン酸, $\text{SO}_4^{2-}$

その他の水質検査法

公定法	分析対象イオン
上水試験方法	(陰イオン) $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ (陽イオン) $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
食品管理衛生法	(陰イオン) 無機陰イオン ( $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ), 有機酸イオン (クエン酸, シュウ酸, リンゴ酸等) (陽イオン) $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
米国環境保護庁 (EPA) Method 300.1	A (主要陰イオン) $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ B (無機消毒副産物) $\text{Br}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_2^-$
EPA Method 218.7 (クロム酸イオン)	$\text{CrO}_4^{2-}$ (ポストカラム誘導体化法によって検出, 表 2 参照)
EPA Method 314.0 (過塩素酸イオン)	$\text{ClO}_4^-$ (電気伝導度検出器の他に ICP 質量分析計でも測定)

いる事例が多い。公定法は、国際機関、国家若しくはそれに準ずる公定試験機関、研究所において指定された方法であり、IC は主に水質関連の分析法に多く用いられている。IC が採用されている公定法には、日本産業規格 (JIS)、衛生試験法、食品添加物分析法などがある。また、海外では米国環境保護庁 (EPA) での Method 300.0 では飲料水の陰イオン分析にて IC を規定している。表 3 に IC にかかわる公定法の一部をリストにしたので、参照いただきたい。

## 6 おわりに

本稿は、IC の基本操作、分離原理、分離に関する要因等を概説した。IC について様々な試料を用いたアプリケーションも盛んに行われており、それらの成果は公定法に数多く採用されている。IC のアプリケーションについては「イオンクロマトグラフィー」と「アプリ

ケーション」をキーワードに検索すると数多くのデータが拝見できる。また、IC はクロマトグラフィーの一種でもあるので、ぶんせき誌の入門講座シリーズで液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーも拝読いただき、IC と比較していただければ知識の幅も広がると思われる。

IC の技術開発については、分離系の見直し、様々な形態の試料の前処理・後処理システムの構築、分析可能なイオン種の拡張、AI による自動分析等、現在も大学、企業等の機関が研究を進めており、様々な分野のユーザーのニーズに応えるように日々検討が進められている。

本稿を通して、一人でも多くの方々が IC に興味を持っていただけると幸いです。

謝辞 本稿で示されているクロマトグラム及び検量線は、高



知大学大学院理工学専攻の野川桜寿氏、同学大学院土佐さきがけプログラム修士課程の明珍尋紀氏により作成されたものです。また、本稿作成に先立ちイオンクロマトグラフィー研究懇談会委員の方々からも情報をご提供いただきました。ここに謝意申し上げます。

#### 文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman : *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 改訂4版”, p. II-452. (1993), (丸善).
- 3) 野々村誠: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 57 (2000).
- 4) 厚生労働省: 水質基準項目と基準値 (51 項目) (令和2年4月1日施行) (<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/>)

bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html), (accessed 2022. 7. 1).

- 5) J. S. Fritz, D. T. Gjerde : *J. Chromatogr. Sci.*, **48**, 525 (2010).
- 6) 長嶋 潜, 出羽 好: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **66**, 81 (2017).



森 勝伸 (Masanobu Mori)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 (理工学部) (〒780-8520 高知県高知市曙町2-5-1). 北海道大学大学院地球環境科学研究科. 博士 (地球環境科学). 《現在の研究テーマ》新規クロマト固定相の開発, 金属 RI の分離精製方法の開発等. 《趣味》(趣味とは言えませんが) 温泉でゆっくりすること.

E-mail : mori@kochi-u.ac.jp

#### 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]