

吸光光度検出イオンクロマトグラフィーによる 河川水中の総炭酸の定量

弘中 孝志， 大島 光子， 本水 昌二^{®*}

(1987 年 4 月 3 日受理)

吸光光度検出器を用いたイオンクロマトグラフィーによる、河川水中の総炭酸（炭酸、炭酸水素イオン及び炭酸イオンの含量）の定量法が検討された。吸収を示す溶離イオンとしては、トリメリット酸イオン（1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イオン）を用い、陰イオン交換カラム（TSK gel IC-Anion-PW, 4.6 mm i. d. × 50 mm）を用いた。試料中のカルシウム、マグネシウムイオンは、溶離イオンのカルボン酸イオンと反応し、総炭酸の定量に影響を与える。この妨害は、Na 型に変えたイオン交換型試料前処理カートリッジカラム（Toyopak IC-SPM）に試料を通すことにより完全に除くことができた。試料中の陰イオンにより、追い出されてきたトリメリット酸イオンの吸収は炭酸水素イオンのピークに影響を与え、負の誤差を生じる。この誤差は、試料中に共存する陰イオンのピークの面積の和を用いることにより補正可能であることが分かった。河川水中の総炭酸の定量を行ったところ、FIA により得られた値と良く一致した。

1 緒 言

Small らによって創始された溶離イオンの吸光度の減少を利用する、イオンクロマトグラフィーの新しい概念¹⁾²⁾は、普通の UV 検出器を備えた HPLC 装置に適用できるという利点があり、最近実用例も報告され、成書も出版されるに至っている³⁾。陰イオンの定量のための溶離イオンとしては、フタル酸イオンが好んで用いられている。著者らは、高感度化、迅速化を目的とし、各種カルボン酸イオンについて検討した結果、河川水中の塩化物、硫酸、硝酸イオンの分析には、トリメリット酸イオン（1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イオン）が最も適しているという結論を得た⁴⁾。そこで、トリメリット酸イオンを用いて、更に実用面からの検討を進めたところ、総炭酸（炭酸、炭酸水素イオン及び炭酸イオン）の定量も可能であることが分かった。しかし、実際試料への適用においては、炭酸水素イオンのピーク形状は、試料中に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオン、そしてカラムから追い出された溶離イオンにより影響を受ける。種々検討の結果、カルシウム、マグネシウムイオンの影響は、イオン交換型試料前処理用カートリッジカラムを使用することにより除くことが可能であることが分かった。又、カラムから追い出された溶離イオンの影

響は、試料中の陰イオンのピーク面積から補正できることが分かった。以下、総炭酸の定量結果について述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

溶離イオン溶液：東京化成工業製試薬特級トリメリット酸を水酸化ナトリウムと共に水に溶解し、 2×10^{-2} M 溶液とした。これを蒸留水で希釈して 4×10^{-4} M 溶液とし、0.2 M 水酸化ナトリウム溶液で pH を調整した。この溶液をメンブランフィルター（0.2 μ m）で濾過後、超音波脱気して溶離液として用いた。

炭酸水素イオン溶液：試薬特級炭酸水素ナトリウムをひょう量し、蒸留水に溶解して 5×10^{-2} M 溶液とし、必要に応じて正確に希釈して用いた。

陰イオンの混合溶液：所定の方法⁴⁾で乾燥、精ひょうして蒸留水に溶解した陰イオンの溶液を適宜希釈、混合して標準試料溶液とした。

その他の試薬は、すべて特級品を用いた。

2.2 装 置

カラム：東洋曹達製 TSK gel IC-Anion PW (4.6 mm i. d. × 50 mm, 粒径 10 μ m) を用い、30 °C の恒温槽中に保持した。

ポンプ：東洋曹達製 HLC-803D を用いた。試料注入は、Rheodyne 製 7125 型試料注入バルブにより、10 μ l 注入した。

検出器：東洋曹達製 UV-8000 波長可変型紫外可視吸

* 岡山大学理学部：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

光光度検出器を用いた。

試料前処理用カートリッジカラム：東洋曹達製の Toyopak IC-SPM に、あらかじめ 1 M 塩化ナトリウム溶液 10 ml を通して Na 型とし、蒸留水 25 ml を通して洗浄した。シリンジにて実試料を通して、カルシウム、マグネシウムイオンなどを除去するために用いた。

積算計：Hewlett-Packard 3390A レポートイングインテグレーターを用いた。

2.3 操作法

pH 7.5 のトリメリット酸イオン溶液を流量 1.0 ml/min で送液し、これに試料 10 μ l を注入パルプにより注入する。溶離イオンの 270 nm における吸光度の減少を測定し、その谷の深さ（負のピーク高さ）又は面積から、目的イオンを定量する。カルシウム、マグネシウムイオン共存の試料では、Na 型に変えたイオン交換型試料前処理カートリッジカラム (Toyopak IC-SPM) で処理した後、注入した。総炭酸定量には、一定濃度の炭酸水素イオンと既知量の塩化物、硫酸、硝酸イオンを含む溶液を注入し、各陰イオンによる炭酸水素イオンのピーク高さへの影響を調べ、総炭酸の検量線を補正した。

3 結果と考察

3.1 カルシウム、マグネシウムイオンの影響

溶離液としてトリメリット酸イオン溶液を用いて、河川水中の陰イオンを定量する場合、カルシウム、マグネシウムイオンにより、ベースラインの乱れが生じる。これは、溶離イオンのトリメリット酸イオンと金属イオンとの相互作用によるものと考えられる。Fig. 1 に示すように、この影響は溶離液の pH により異なる。pH が低くなるにつれて、水による負のピークの高さに正の鋭い

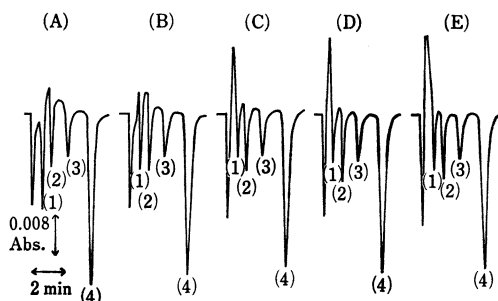


Fig. 1 Effect of pH of eluent on chromatograms

pH of eluent: (A) 8.6; (B) 7.9; (C) 7.4; (D) 7.1; (E) 6.8. (1): 4×10^{-4} M HCO_3^- ; (2): 2×10^{-4} M Cl^- ; (3): 1×10^{-4} M SO_4^{2-} ; (4): 8.5×10^{-4} M NO_3^- . $[\text{Ca}^{2+}] = 4 \times 10^{-4}$ M

ピークが現れ、炭酸水素イオンの定量を妨害するようになる。又、高い pH では、炭酸水素イオンと塩化物イオンの間に正のピークが生じる。このような現象は、溶離イオンとしてトリメリット酸イオンを用いる場合のみならず、トリメシ酸イオン (1,3,5-ベンゼントリカルボン酸イオン) の場合にも見られた。又、フタル酸イオンを用いた場合には、マグネシウムイオン (2×10^{-4} M) の影響はほとんど見られなかったが、カルシウムイオンの影響は同様に見られた。トリメリット酸イオンを溶離イオンとして用いて、塩化物、硫酸、硝酸イオンの定量を行う場合には、溶離液の pH を 7 付近に調整すれば、カルシウム、マグネシウムイオンの影響はほとんどないが、総炭酸の定量は不可能となる。そこで、総炭酸の定量を可能にするために、強陽イオン交換ゲル充てんの前処理カートリッジカラム Toyopak IC-SPM (以下 Toyopak と略記) を用いて、カルシウム、マグネシウムイオンの除去を検討した。本カラムにより、カルシウム、マグネシウムイオンはほぼ完全に除去できた。しかし、金属イオンの代わりに水素イオンが出てくるため、総炭酸の定量には好ましくなかった。これは、炭酸の pK_a が 6.4 であり、炭酸水素イオンが容易にプロトン付加を受け、二酸化炭素となって揮散するためである。そこで、あらかじめ Toyopak に 1 M の塩化ナトリウム溶液 10 ml を通すことにより、対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに置換した。25 ml の蒸留水を通して洗浄した後、試料の前処理を行ったところ、良好な結果を得た。そのクロマトグラム例を Fig. 2 に示す。Toyopak-Na で処理することによる、塩化物、硫酸、硝酸イオンへの影響は全くなかった。既知濃度の標準試料 (Cl^- : 2×10^{-4} M, SO_4^{2-} : 1×10^{-4} M, NO_3^- : 5×10^{-5} M, HCO_3^- : 4×10^{-4} M) を直接注入したものと、それにカルシウム及びマグネシウムイオンを共存させた試料について前処理したものとの、ピーク高さの比較を Table 1 に示した。炭酸水素イオンに関して、回収率がかなり低くなっているが、これは Toyopak-Na の処理による影響ではなく、試料中の陰イオンによりカラムから追い出されてきた溶離イオンのピークの影響によるものである。

3.2 総炭酸定量のための補正法

本法の原理から考えても明らかなように、カラムから追い出されてくる溶離イオンの吸収は、試料中に存在する陰イオン種の濃度が大きいほど、大きくなる。追い出された溶離イオンのピークは、水による負のピークより少し遅れて現れるが大部分は重なるため、試料中の陰イ

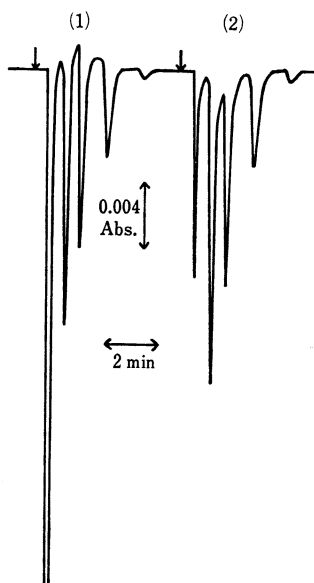


Fig. 2 Typical chromatograms

(1): Direct injection of river water; (2): Injection of river water treated with Toyopak-Na. Eluent: 4×10^{-4} M Trimellitate (pH 7.6); $\lambda = 267$ nm; Flow rate: 1.0 ml/min.; Sample volume: 10 μ l

Table 1 Effect of calcium and magnesium ions on the peak heights of anions obtained with a Toyopak IC-SPM cartridge column (Na form)

	Peak height/mm (recovery, %)			
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
None	93.6	81.6	54.3	9.1
Ca(NO ₃) ₂ (4×10^{-4} M)	79.1 (84.5)	81.3 (99.6)	52.9 (97.4)	—
MgSO ₄ (2×10^{-4} M)	83.0 (88.7)	80.4 (98.5)	—	9.1 (100)
HCO ₃ ⁻ : 4×10^{-4} M; Cl ⁻ : 2×10^{-4} M; SO ₄ ²⁻ : 1×10^{-4} M; NO ₃ ⁻ : 5×10^{-5} M				

オン量の増加と共に水による負のピークの面積は減少する。実際に、水による負のピークのピーク面積の変化と、陰イオン濃度との関係を調べたところ、明らかに相関があった。すなわち、Fig. 3 に示すように、陰イオンより生ずる負のピーク面積と、試料中の陰イオンによりカラムから追い出される溶離イオンによる水による負のピークのピーク面積の減少分はほぼ等しい。しかし、Fig. 3 から分かるように、陰イオンのピーク面積の増加

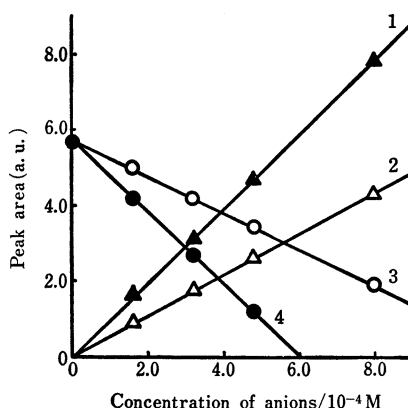


Fig. 3 Effect of coexisting anions on the peak area of water dip

1: peak area of SO₄²⁻ vs. concentration of SO₄²⁻ ($y = 0.08 + 9.7 \times 10^3 x$, $r^2 = 0.99974$); 2: peak area of Cl⁻ vs. concentration of Cl⁻ ($y = 0.08 + 5.3 \times 10^3 x$, $r^2 = 0.99999$); 3: peak area of water dip vs. concentration of Cl⁻ ($y = 5.72 - 4.8 \times 10^3 x$, $r^2 = 0.99984$); 4: peak area of water dip vs. concentration of SO₄²⁻ ($y = 5.70 - 9.3 \times 10^3 x$, $r^2 = 0.99996$)

分より水による負のピークのピーク面積の減少分は若干小さい。これは、追い出された溶離イオンの正のピークが、水による負のピークより少し遅れて出てくることに起因し、この遅れて出てくる溶離イオンの増加は、炭酸水素イオンの負のピーク高さを見掛け上減少させ、総炭酸の定量に妨害を与える原因となる。炭酸水素イオンのみを含む試料の検量線と、それに他の陰イオンを加えたものの検量線を作成したところ、共存陰イオンが増すと、傾きは同じであるが、一様にピーク高さが減少することが分かった。これは逆に、共存陰イオンによるピーク高さの減少分(以後 ΔH と略記)さえ分かれば、炭酸水素イオンの検量線が補正できることを示している。この ΔH は共存陰イオンの全量、すなわちピーク面積の和と関係があると考えられる。そこで炭酸水素イオン以外の陰イオン(塩化物、硫酸、硝酸イオン)のピーク面積の合計と、 ΔH との関係を求めたものが Table 2 である。Table 2 中の ΔH を陰イオンのピーク面積の総和に対してプロットすると、原点を通る良い直線関係を得る。例として、炭酸、塩化物、硫酸及び硝酸イオンのみを含む混合試料を調製し、ピーク高さによる検量線を用いて、混合試料中の各陰イオンの濃度を求めた。その結果を Table 3 に示す。塩化物、硫酸、硝酸イオンは調製濃度とよく一致するが、炭酸水素イオンの値は、いずれも調製濃度よりも小さい。しかし、 ΔH を用いて補正す

Table 2 Effect of coexisting anions on peak height of hydrogen carbonate ion

Coexisting ion/ 10^{-4} M			PA ^{a)} (a. u.)	H ^{b)} / mm	$\Delta H^c)$ / mm
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻			
0	0	0	0	104.6	0
0.8	0.4	0.2	1.5	102.3	2.3
1.6	0.8	0.4	3.4	99.7	4.9
3.2	1.6	0.8	7.0	93.8	10.8
6.4	3.2	1.6	14.2	82.2	22.4

a) Summation of peak areas of Cl⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻; b) Peak height for 6.0×10^{-4} M HCO₃⁻; c) Difference in peak heights between the peaks with and without coexisting ions. Eluent: 4×10^{-4} M Trimellitate (pH 7.0), λ : 270 nm, flow rate: 1.0 ml/min, sample volume: 10 μ l

ると良く一致することが分かる。又、総炭酸の定量は、前述のようにカルシウム、マグネシウムイオンにより妨害されるため、実試料の定量ではこれらのイオンを前処理により除く必要がある。カルシウム、マグネシウムイオン共存の混合試料を調製し、炭酸水素イオンのみを含む試料の炭酸水素イオンのピーク高さと比較した結果、Toyopak-Naによりカルシウム、マグネシウムイオンの妨害は完全に除去できていることが分かった。クロマトグラムの一例を Fig. 4 に示す。

3.3 河川水中の総炭酸、塩化物イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンの定量

溶離イオンであるトリメリット酸イオンは、pH 6 以上で一定の吸収スペクトルを示すが、炭酸塩は、pH により存在種が変化する。本法は HCO₃⁻ 種を用いてイオン交換分離しているので、溶離液の pH が 8.4 のとき最も HCO₃⁻ 種の存在割合が大きくなり、ピークも最も高くなる。しかし、河川水などの試料においては、炭酸水素イオンのピーク高さが高すぎると塩化物、硫酸、硝酸イオンのピーク高さととの差が大きくなりすぎるため、同時定量が困難となる。又、高 pH 領域で CO₃²⁻

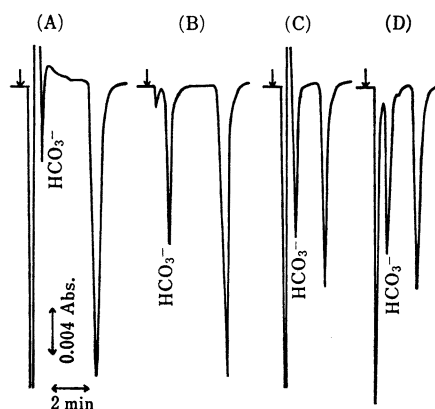


Fig. 4 Typical chromatograms

(A): 4×10^{-4} M HCO₃⁻, 4×10^{-4} M Ca(NO₃)₂; (B): (A) treated with Toyopak-Na; (C): 4×10^{-4} M HCO₃⁻, 2×10^{-4} M MgSO₄²⁻; (D): (C) treated with Toyopak-Na. Eluent: 4×10^{-4} M Trimellitate (pH 7.0); λ : 270 nm; Flow rate: 1.0 ml/min; Sample volume: 20 μ l

種となると、HCO₃⁻ 種のピークよりも更に感度は良くなるが、溶出時間が遅くなり、塩化物イオンとの分離が悪くなる。従って、本法では、溶離液の pH は河川水の定量において十分な感度が得られる 7.5 に調整した。又、サンプル注入量によっても感度は変化するが、河川水の分析においては 10 μ l の注入量で十分の感度を得ることができ、20 μ l に増すと補正線が頭打ちする傾向があるため、注入量は 10 μ l とした。

河川水中の総炭酸定量における、カルシウム、マグネシウムイオン以外のイオン種の妨害は、通常存在する程度では見られなかった。実試料として、岡山県下の河川水及び水道水を定量した結果を Table 4 に示す。これらの試料はすべて Toyopak-Na により前処理したものを注入した。総炭酸のクロスチェックは、ガス拡散/FIA⁵⁾により行った。FIA では、Toyopak-Na で処理していない試料を用いた。総炭酸イオンの補正後の値は、

Table 3 Analysis of artificial mixture solutions

Artificial mixture soln./ 10^{-4} M				Found/ 10^{-4} M ^{a)}				Cor. HCO ₃ ⁻ c)/ 10^{-4} M
HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ b)	
2.00	3.20	1.60	0.80	1.67	3.12	1.59	0.8	1.92
4.00	3.20	1.60	0.80	3.62	3.20	1.61	0.8	3.89
6.00	1.60	0.80	0.40	5.77	1.64	0.79	0.4	5.89
2.00	1.60	0.80	0.40	1.82	1.56	0.81	0.5	1.94
8.00	3.20	1.60	0.80	7.47	3.26	1.60	0.8	7.85

a) Determined by using the peak height calibration curve for each anion. b) Peak heights were very low. c) Corrected values.

Table 4 Determination of carbonate-carbon in river water

		Carbonate-carbon/ 10^{-4} M		
		Uncorr. ^{a)}	Corr. ^{b)}	FIA
Asahi River	A	4.17	4.5	4.6
	B	4.31	4.7	4.7
Takahashi River	A	8.56	8.9	8.9
	B	9.40	9.8	10.0
Zasu River		4.22	5.3	5.2
Tap water		3.87	4.3	4.6

a) Uncorrected concentration; b) Corrected concentration.

FIA により求めた値と良く一致している。この結果からも、本イオンクロマトグラフィーによる定量値は総炭酸であることが分かる。

文 献

- 1) H. Small, T. E. Miller: *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).
- 2) 公開特許公報 (A) 昭 57-20662.
- 3) 宮崎元一, 早川和一: “新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき”, (1986), (南江堂).
- 4) 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).
- 5) 桑木 亨, 本水昌二, 桐栄恭二: 第5回フロイinjekshon分析研究会講演会講演要旨集, p. 50 (1986).

☆

Determination of total carbonate-carbon in river water by ion chromatography with photometric detection. Takashi HIRONAKA, Mitsuko OSHIMA and Shoji MOTOMIZU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Determination of total carbonate-carbon in river water was achieved by ion chromatography with an ultraviolet photometric detector and an anion exchange column (TSK gel IC-Anion PW, 4.6 mm i.d. $\times$ 50 mm). Trimellitate (1,2,4-benzenetricarboxylate, 4×10^{-4} M) solution (pH 7.5) was used as an eluent. Ten microliters of sample solution was injected and decrease in absorbance of the trimellitate eluent at 270 nm was detected. Calcium and magnesium ions interfere with the determination of total carbonate-carbon. These could be removed completely by passing the sample solution through a cation exchange-type pretreatment cartridge column (sodium type). The expelled trimellitate ion from the column by anions (chloride, sulfate and nitrate ions) in sample solution decreased the peak height of hydrogen carbonate ion. This interference could be corrected by using the summation of peak areas of coexisting anions. By the proposed method, total carbonate-carbon in river water was determined. For total carbonate-carbon, the results were in good agreement with the values obtained by FIA.

(Received April 3, 1987)

Keyword phrases

indirect photometric ion chromatography; hydrogen carbonate ion in river water; elution with 1,2,4-benzenetricarboxylate ion.