

SEPARATION REPORT

高性能イオンクロマトグラフィー用カラム TSKgel SuperIC HS シリーズについて

—— 目 次 ——

	ページ
1. はじめに	1
2. カラムの仕様一覧	1
3. 陰イオン分析用カラム「TSKgel SuperIC-Anion HS」について	2
3-1. カラムの概要	2
3-2. 測定条件の設定および標準陰イオンのクロマトグラム	3
3-3. 試料注入量の影響	4
3-4. 試料濃度の影響	5
3-5. 測定再現性	7
3-6. 有機溶媒耐性	8
3-7. 流速依存性	8
3-8. 温度依存性	9
3-9. グラジエント測定	9
3-10. 応用例	10
4. 陽イオン分析用カラム「TSKgel SuperIC-Cation HS」について	15
4-1. カラムの概要	15
4-2. 測定条件の設定および標準陽イオンのクロマトグラム	15
4-3. 試料注入量の影響	16
4-4. 試料負荷量の影響	17
4-5. 測定再現性	19
4-6. 流速依存性	20
4-7. 温度依存性	20
4-8. グラジエント測定	21
4-9. 応用例	22
5. おわりに	24

1. はじめに

イオンクロマトグラフィー (IC) は、JISをはじめとする各種の公定分析法に採用されていることからわかるように、汎用的なイオン分析手法として定着しています。また一方では、クロマトグラフィーにおける高性能化の流れとして、最近ではハイスループット分析を指向した高速・高分離カラムの開発が進んでいます。高速分析用に開発された TSKgel SuperIC HS シリーズは東ソーイオンクロマトグラフ IC-2010 に取り付けて使用することで、各種陰イオン、陽イオンを短時間で分析することが可能です。

本レポートでは、充てん剤およびカラムの基本特性、分離特性、応用例について紹介します。

2. カラムの仕様一覧

TSKgel SuperIC HS シリーズの仕様を表-1 に示します。

各分析カラムに対応したガードカラムも用意していますので、実試料測定時の分析カラムの保護にご利用下さい。

以下に各分析カラムの分離特性について詳細に説明します。

表-1 カラム仕様一覧

	TSKgel SuperIC-Anion HS	TSKgel SuperIC-Cation HS
品番	0022766	0022768
基材	親水性ポリマー	スチレン系ポリマー
平均粒子径	3.5 μm	3.0 μm
イオン交換基	第4級アンモニウム基	カルボキシル基
イオン交換容量	約30 meq/L-gel	1.0 eq/L-gel以上
対イオン	炭酸イオン	水素イオン
カラムサイズ	4.6 mm I.D. \times 10 cm	4.6 mm I.D. \times 10 cm
カラム部材	PEEK	PEEK
出荷溶媒	3.8 mmol/L 炭酸水素ナトリウム	3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L 18-クラウン 6-エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン
適用	陰イオン分析	陽イオン分析
対応ガードカラム	TSKguardcolumn SuperIC-A HS	TSKguardcolumn SuperIC-C HS
品番	0022767	0022769
カラムサイズ	4.6 mm I.D. \times 1 cm	4.6 mm I.D. \times 1 cm
カラム部材	PEEK	PEEK

3. 陰イオン分析用カラム「TSKgel SuperIC-Anion HS」について

3-1. カラムの概要

TSKgel SuperIC-Anion HSは粒子径 $3.5\ \mu\text{m}$ の親水性ポリマーゲルに陰イオン交換基を導入した充てん剤を $4.6\ \text{mm ID.} \times 10\ \text{cm}$ カラムに充てんした陰イオン分析用カラムです。標準的な陰イオンを高い分離性能で $5\ \text{min}$ 以内に分析できるカラムとして開発されました。従来品であるTSKgel SuperIC-AZカラムと同等の分離性能を有しながら、適切な分離バランス、高理論段数、有機溶媒交換性を併せ持ち、陰イオンの高速分析用カラムとして最適化されています。両カラムを比較したクロマトグラムを図-1に示します。TSKgel SuperIC-Anion HSでは標準陰イオン7種が $5\ \text{min}$ 以内の短時間で完全分離されていることが分かります。

TSKgel SuperIC-AZに関する特性に関してはセパレーションレポート No.107を参照下さい。

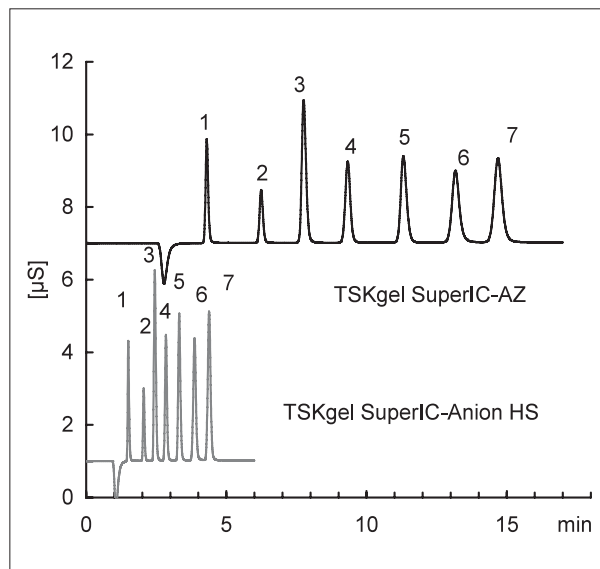


図-1 従来品との比較

上段クロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-AZ

($4.6\ \text{mm ID.} \times 15\ \text{cm}$)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-AZ

($4.6\ \text{mm ID.} \times 1\ \text{cm}$)

溶離液： $1.9\ \text{mmol/L NaHCO}_3 + 3.2\ \text{mmol/L Na}_2\text{CO}_3$

流速： $0.8\ \text{mL/min}$

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A

検出：電気伝導度

温度： $40\ ^\circ\text{C}$

注入量： $30\ \mu\text{L}$

試料：標準試料

ピーク名：1. F^- ($1\ \text{mg/L}$) 2. Cl^- ($1\ \text{mg/L}$)
3. NO_2^- ($5\ \text{mg/L}$) 4. Br^- ($5\ \text{mg/L}$)
5. NO_3^- ($5\ \text{mg/L}$) 6. HPO_4^{2-} ($10\ \text{mg/L}$)
7. SO_4^{2-} ($5\ \text{mg/L}$)

下段クロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS

($4.6\ \text{mm ID.} \times 10\ \text{cm}$)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS

($4.6\ \text{mm ID.} \times 1\ \text{cm}$)

溶離液： $3.8\ \text{mmol/L NaHCO}_3 + 3.0\ \text{mmol/L Na}_2\text{CO}_3$

流速： $1.5\ \text{mL/min}$

他の条件は上段クロマトグラムと同じ

3-2. 測定条件の設定および標準陰イオンのクロマトグラム

本カラムでは炭酸系溶離液を用いたサプレッサ法による測定を標準的な測定条件としています。

測定対象イオンもしくは測定対象試料により下記の測定条件を使い分けていただくことを推奨します。

1) 標準測定条件

標準陰イオン7種を5 min以内でバランス良く分離することが可能です。代表的なクロマトグラムを図-2に示します。

各イオンの濃度が比較的低い(10 mg/L以下程度)一般的な試料の分析に適しています。

試料及び溶離液に由来するシステムピーク(炭酸イオン(HCO_3^-))が亜硝酸イオン(NO_2^-)と臭化物イオン(Br^-)の間に溶出することがあります。

2) 精密測定条件

標準測定条件では分離が困難な試料の測定あるいは多い注入量(～500 μL)で高感度測定を行う際に使用します。標準条件より分析時間は長くなりますが、

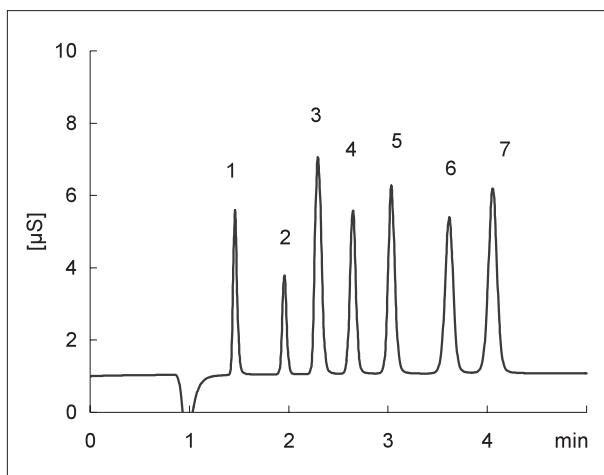


図-2 標準陰イオンのクロマトグラム(標準測定条件)

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
(4.6 mm ID. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
(4.6 mm ID. × 1 cm)

溶離液：3.8 mmol/L NaHCO_3 + 3.0 mmol/L Na_2CO_3

流速：1.5 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A

検出：電気伝導度

温度：40℃

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. F^- (1 mg/L) 2. Cl^- (1 mg/L)
3. NO_2^- (5 mg/L) 4. Br^- (5 mg/L)
5. NO_3^- (5 mg/L) 6. HPO_4^{2-} (10 mg/L)
7. SO_4^{2-} (5 mg/L)

各イオンの分離が向上しますので、イオン濃度が高い試料を分析する際にも有効です。

炭酸濃度が高い試料や微量亜硝酸イオンの分析など、炭酸イオンの溶出が分析の支障となる場合に、その妨害を回避する目的でも有効な条件です。

試料及び溶離液に由来するシステムピーク(炭酸イオン)が硝酸イオン(NO_3^-)とリン酸イオン(HPO_4^{2-})の間に溶出します。

代表的なクロマトグラムを図-3に示します。

3) 疎水性陰イオン測定条件

溶出の遅い疎水性イオン種(ヨウ化物イオン(I^-), チオシアン酸イオン(SCN^-), チオ硫酸イオン($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)など)を含む陰イオンの測定に有効な測定条件です。クロマトグラムを図-4に示します。有機溶媒(アセトニトリル)を含む溶離液を使用することで分析時間の短縮化が図れます。サプレッサバルブを自動切換えることにより過塩素酸イオン(ClO_4^-)まで一斉測定することも可能です。

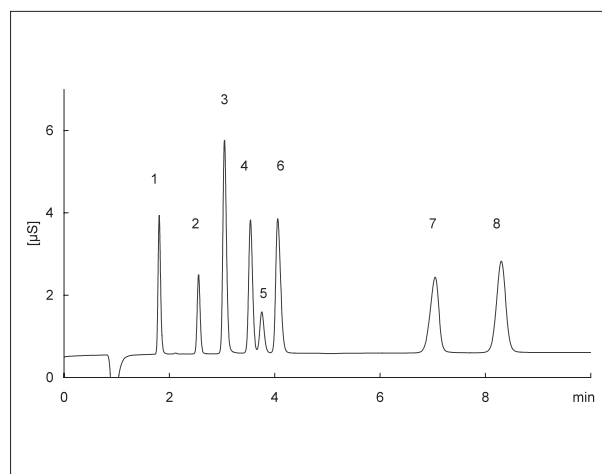


図-3 標準陰イオンのクロマトグラム(精密測定条件)

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
(4.6 mm ID. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
(4.6 mm ID. × 1 cm)

溶離液：7.5 mmol/L NaHCO_3 + 0.8 mmol/L Na_2CO_3

流速：1.5 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A

検出：電気伝導度

温度：40℃

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. F^- (1 mg/L) 2. Cl^- (1 mg/L)
3. NO_2^- (5 mg/L) 4. Br^- (5 mg/L)
5. ClO_3^- (2 mg/L) 6. NO_3^- (5 mg/L)
7. HPO_4^{2-} (10 mg/L) 8. SO_4^{2-} (5 mg/L)

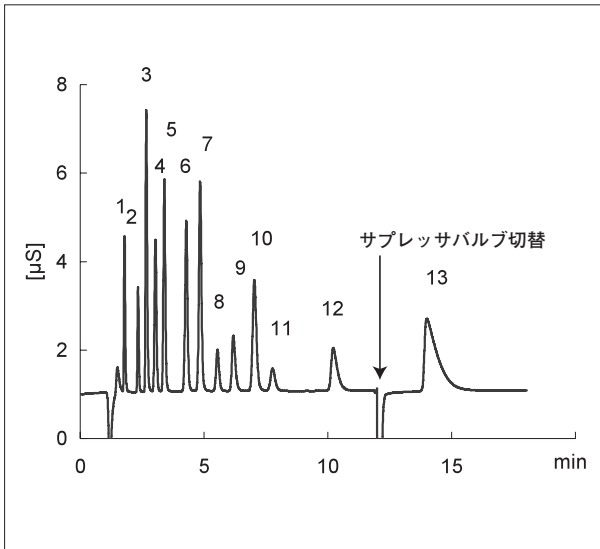


図-4 疎水性陰イオンのクロマトグラム（疎水性陰イオン測定条件）

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)
 溶離液：6.5 mmol/L NaHCO₃ + 2.5 mmol/L Na₂CO₃
 + 5 % CH₃CN
 流 速：1.2 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検 出：電気伝導度
 温 度：40 °C
 注入量：30 μL
 試 料：標準試料
 ピーク名：1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L) 8. シュウ酸 (2 mg/L)
 9. I⁻ (5 mg/L) 10. S₂O₃²⁻ (5 mg/L)
 11. フタル酸 (5 mg/L)
 12. SCN⁻ (5 mg/L)
 13. ClO₄⁻ (20 mg/L)
 備 考：12 minでサブプレッサバルブ切り替え

3-3. 試料注入量の影響

標準測定条件および精密測定条件における注入量の影響を調べました。その結果を図-5および図-6に示します。標準測定条件で各イオンの負荷量をほぼ一定とし、注入量を30、100、500 μLと変化させた場合、注入量が多くなると最初に溶出するウォーターディップおよびシステムピークの影響が大きくなるため、フッ化物イオン(F⁻)などの溶出の早いイオン種の定量性が悪くなります(図-5)。このような場合、より強く陰イオンを保持させる精密測定条件を用いて測定することで、定量性を改善することができます(図-6)。標準測定条件での最大注入量は100 μLを目安として下さい。100 μL以上の試料注入量で高感度測定を行う場合には、精密測定条件での測定を推奨します。

30 μL注入時(標準測定条件)および500 μL注入時(精密測定条件)で検出可能なイオン濃度の目安を表-2に示します。

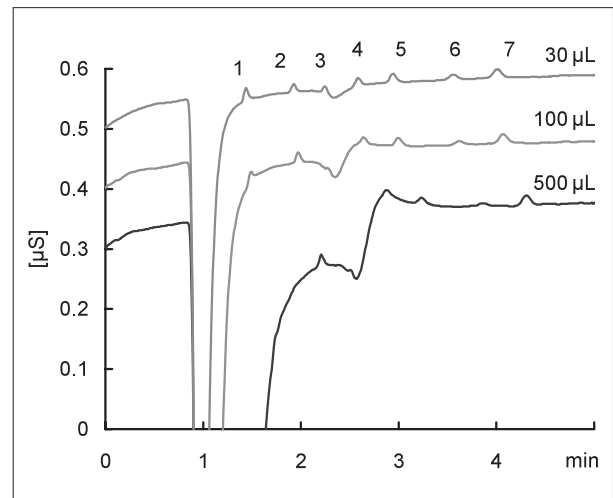


図-5 試料注入量の影響(標準測定条件)

<測定条件> 注入量と濃度以外は標準測定条件(図-2)と同じ。

ピークNo.	イオン種	濃 度 (μg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	F ⁻	5	1.25	0.25
2	Cl ⁻	5	1.25	0.25
3	NO ₂ ⁻	10	2.5	0.5
4	Br ⁻	15	3.75	0.75
5	NO ₃ ⁻	15	3.75	0.75
6	HPO ₄ ²⁻	30	10	3.0
7	SO ₄ ²⁻	15	3.75	0.75

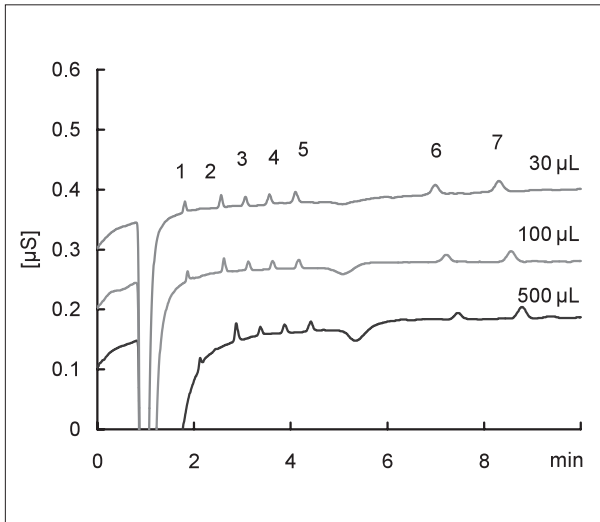


図-6 試料注入量の影響（精密測定条件）

〈測定条件〉 注入量以外は精密測定条件（図-2）と同じ。

ピーク No.	イオン種	濃度 (μg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	F ⁻	5	1.25	0.25
2	Cl ⁻	5	2.5	0.5
3	NO ₂ ⁻	15	3.75	0.75
4	Br ⁻	25	6.25	1.25
5	NO ₃ ⁻	25	6.25	1.25
6	HPO ₄ ²⁻	100	25	5.0
7	SO ₄ ²⁻	40	10	2.0

表-2 検出限界値 (μg/L、S/N=3)

注入量 測定条件	30 μL 標準	500 μL 精密
F ⁻	0.8	0.1
Cl ⁻	1.3	0.2
NO ₂ ⁻	2.9	0.3
Br ⁻	3.9	0.5
NO ₃ ⁻	3.5	0.5
HPO ₄ ²⁻	8.2	1.9
SO ₄ ²⁻	3.4	0.8

3-4. 試料濃度の影響

標準測定条件にて各種陰イオンについて試料濃度の分離への影響について調べました。注入量はすべて 30 μL としました。

図-7に各陰イオンの検量線を示します。

図-7で示した濃度範囲では各陰イオンの相関係数はいずれも 0.999 以上であり、直線近似による検量線を用いて定量することが可能です。炭酸系溶離液での測定の場合、厳密には、検量線にわずかな曲がりが生じるため、広い濃度範囲にわたって検量線を作成する場合、2次関数近似を用いる必要があります。

分離する陰イオンの濃度が増加し、カラムの適正な負荷量を超えるとオーバーロードにより、理論段数が低下します。試料濃度と理論段数の関係を図-8に示します。濃度増加によるピーク面積の増加と理論段数の低下によ

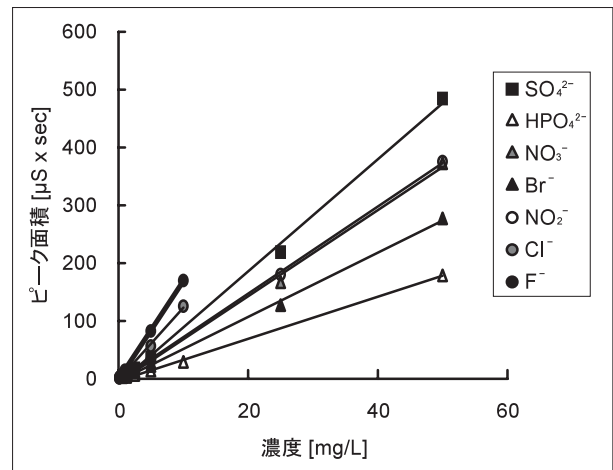


図-7 検量線

イオン種	濃度範囲 mg/L	近似式係数 (y = ax + b)		相関係数 r
		a	b	
F ⁻	0.1 - 10	17.04	-1.311	1,000
Cl ⁻	0.1 - 10	12.50	-1.719	0.999
Br ⁻	0.5 - 50	5.546	-3.775	0.999
NO ₂ ⁻	0.5 - 50	7.525	-3.352	1,000
NO ₃ ⁻	0.5 - 50	7.444	-6.262	0.999
HPO ₄ ²⁻	1 - 50	3.637	-3.615	1,000
SO ₄ ²⁻	0.5 - 50	9.688	-7.786	0.999

る試料バンドの広がりにより、ピーク幅が増大し、隣接した陰イオンの分離に支障が生じます。各濃度におけるクロマトグラムおよび隣接したイオン種間の分離能を図-9に示します。測定対象のイオン種およびそれに隣接したイオン種の濃度比によりその影響は異なりますが、図-9のクロマトグラムを参考に試料の希釈倍率および注入量を設定してください。

特に、亜硝酸イオンや臭化物イオンはその付近に溶出する炭酸イオンのシステムピークの影響を受けて、ピーク形状が変化します。これが分析の支障となる場合、精密測定条件での測定を推奨いたします。

また、高塩濃度試料などTSKgel SuperIC-Anion HSカラムでは、分離が困難な試料にはTSKgel SuperIC-AZカラムの利用を推奨します。

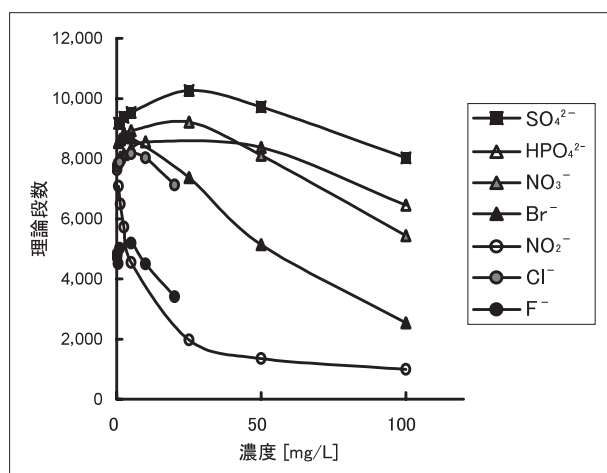


図-8 試料濃度の影響（理論段数）

〈測定条件〉 試料濃度以外は標準測定条件（図-2）と同じ。

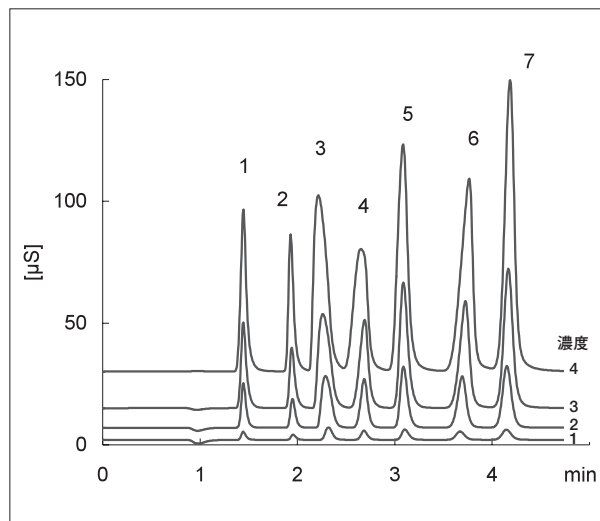


図-9 各濃度におけるクロマトグラムの比較

ピークNo	1	2	3	4	5	6	7
イオン	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
濃度-1	1	1	5	5	5	10	5
分離能		5.54	3.14	2.82	3.22	3.70	2.77
濃度-2	5	5	25	25	25	50	25
分離能		5.49	2.36	2.42	2.98	3.95	2.75
濃度-3	10	10	50	50	50	100	50
分離能		5.02	1.90	2.14	2.49	3.74	2.48
濃度-4	20	20	100	100	100	200	100
分離能		4.80	1.59	1.64	1.89	3.26	2.06

*濃度単位：mg/L

*分離能は前ピークとの分離能を示した。

*標準測定条件（図-2）にて測定した。

3-5. 測定再現性

IC-2010を用いた標準測定条件における測定再現性を図-10および図-11に示します。

試料濃度はmg/Lレベルの標準的な陰イオン濃度および $\mu\text{g/L}$ レベルの低濃度のものを使用した測定再現性(n=10)を示します。

保持時間については変動係数0.1%以下の再現性が得られており、ピーク面積の変動係数は標準濃度では0.2%以下、低濃度でも10%以下の再現性が得られています。

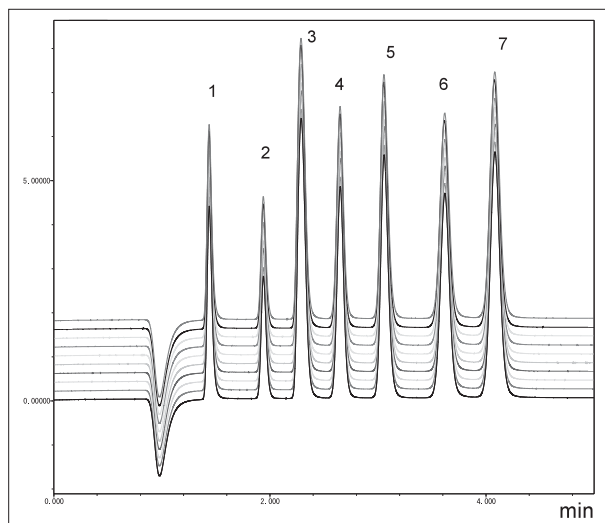


図-10 測定再現性 (n=10, 標準濃度)

ピーク No.	イオン種	濃度 (mg/L)	保持時間 (min)	CV (%)	ピーク面積 ($\mu\text{S} \times \text{sec}$)	CV (%)
1	F^-	1	1.44	0.05	14.38	0.11
2	Cl^-	1	1.94	0.04	9.38	0.13
3	NO_2^-	5	2.29	0.06	31.46	0.06
4	Br^-	5	2.65	0.05	21.34	0.07
5	NO_3^-	5	3.06	0.06	27.53	0.08
6	HPO_4^{2-}	10	3.62	0.06	28.31	0.19
7	SO_4^{2-}	5	4.08	0.06	35.79	0.10

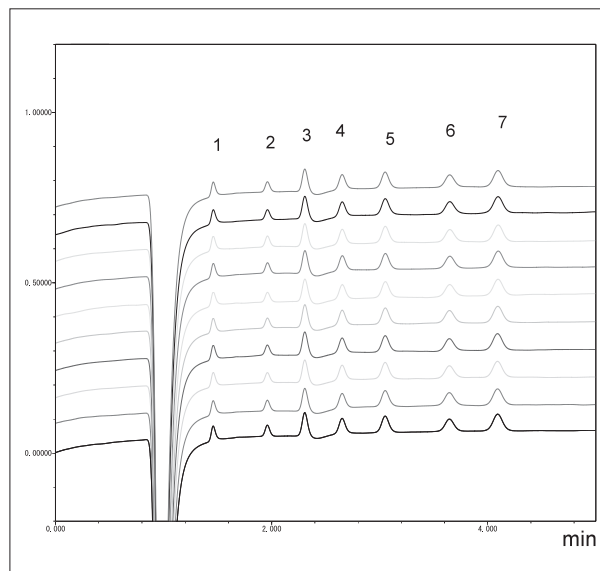


図-11 測定再現性 (n=10, 低濃度)

ピーク No.	イオン種	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	保持時間 (min)	CV (%)	ピーク面積 ($\mu\text{S} \times \text{sec}$)	CV (%)
1	F^-	10	1.46	0.05	0.13	3.62
2	Cl^-	10	1.96	0.03	0.10	4.36
3	NO_2^-	50	2.31	0.01	0.27	1.28
4	Br^-	50	2.65	0.02	0.22	5.88
5	NO_3^-	50	3.05	0.03	0.24	2.32
6	HPO_4^{2-}	100	3.65	0.06	0.23	4.73
7	SO_4^{2-}	50	4.09	0.07	0.31	3.35

3-6. 有機溶媒交換性

本カラムも従来カラムである TSKgel SuperIC-AZ カラムと同様に有機溶媒交換性を有しています。疎水性の高いイオンの分析を行う場合は、有機溶媒を添加した溶離液を使用することで、高速分析に対応することができます（図-4）。

標準測定条件の溶離液から各種有機溶媒へ交換した場合の保持時間、理論段数の変化を図-12に示します。

具体的には、炭酸系溶離液（標準測定条件）にて標準試料を測定したカラム内を純水にて置換後、100%有機溶媒を送液して置換、再び純水に置換した後、炭酸系溶離液へ戻し、再度標準試料を測定しカラム性能を評価しました。置換する有機溶媒には、アセトニトリル、メタノール、エタノールを用い、置換時の流速は0.8～1.2 mL/min（25℃）とし、有機溶媒の通液時間は3時間としました。

図-12に示したとおり、各種有機溶媒の通液後においても、各陰イオンの保持時間、理論段数などの分離性能に関して、顕著な変化はみられず、有機溶媒を含む溶離液を使用できることがわかります。

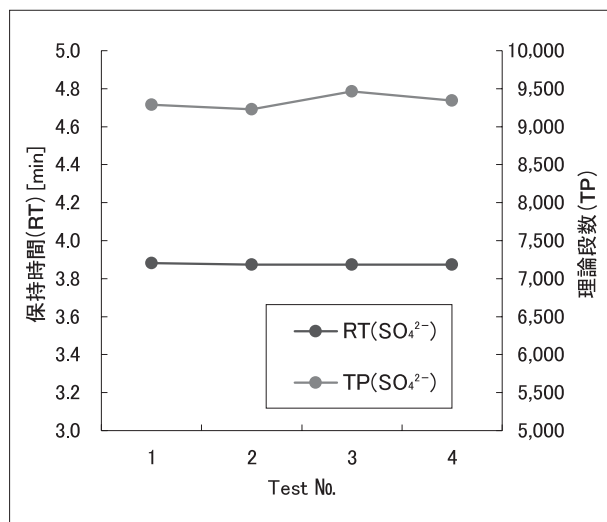


図-12 有機溶媒交換性評価

〈評価条件〉

Test 1→Test 4の順に実施

Test 1：有機溶媒通液前の評価

Test 2：アセトニトリルを通液（1.2 mL/min）後、評価

Test 3：メタノールを通液（1.2 mL/min）後、評価

Test 4：エタノールを通液（0.8 mL/min）後、評価

3-7. 流速依存性

一般にクロマトグラフィーにおいて、その理論段数は各種測定パラメータにより変化しますが、測定流速もそのパラメータの一つです（van Deemter式）。各測定流速における硫酸イオンの理論段高さの変化を図-13に示します。

0.6 mL/min程度の流速で測定することにより、本カラムの最大の分離能を得ることができますが、高速分離を目的とする標準測定条件や精密測定条件では、1.5 mL/minを標準流速としています。

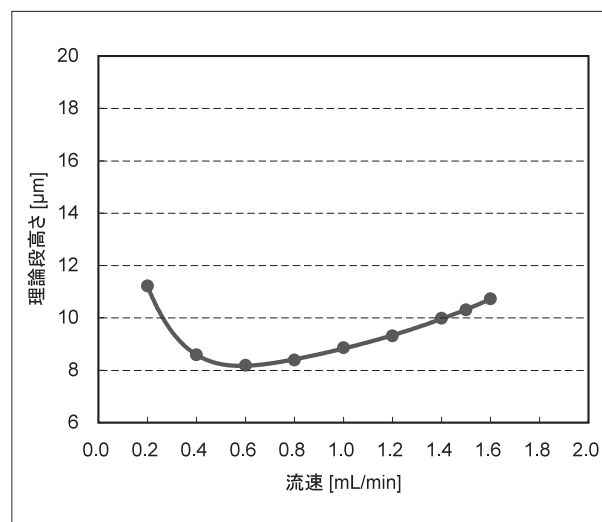


図-13 測定流速の影響（硫酸イオン）

〈測定条件〉流速以外は標準測定条件（図-2）と同じ。

3-8. 温度依存性

分離を行う際のカラム温度により、各イオンの固定相への相互作用の程度が変化します。その影響を図-14に示します。

分離するイオンの電荷数によりその挙動が大きく異なることがわかります。特に溶出が隣接した硝酸イオンとリン酸イオンについては、従来カラムと同様に測定温度によりその分離・選択性が大きく変化しますので、溶離条件を設定する際の有効なパラメータとなります。

炭酸イオンのシステムピークは、25～40℃では硝酸イオンと臭化物イオンの間で変化しますので、このシステムピークが分析の支障となる場合は、測定温度を変更することで、対応することが可能です。

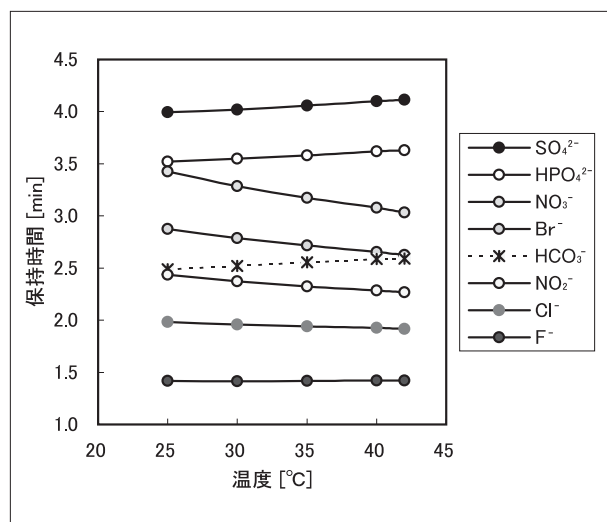


図-14 測定温度の保持時間への影響

〈測定条件〉 温度以外は標準測定条件（図-2）と同じ。

3-9. グラジエント測定

IC-2010では、2種の溶離液を切り替えて送液する機能を有しているため、これを利用したグラジエント測定が可能です。溶出力の弱い溶離液（1液）を使用して、通常の陰イオンを分離した後、溶出力の強い溶離液（2液）に切り替えて、溶出の遅い疎水性陰イオン、多価陰イオンを同時にかつ短時間で測定することが可能です。

グラジエント測定例を図-15に示します。標準陰イオン7種、疎水性陰イオン、クエン酸を約30分で測定することが可能です。その場合、溶出力の高い溶離液を用いているので、サプレッサゲル1回分のサプレス能力を超えることから、測定の途中でサプレッサバルブを切り替える必要があります。サプレッサバルブは測定対象のイオン種が溶出していない時間帯に（8.5 minと16.5 min）、自動的に切り替えることができます。8 min付近に溶離液切替とサプレッサバルブ切替によるベースライン変動、16.5 minにサプレッサバルブ切替によるベースライン変動が見られますが、共にピークの解析には影響はありません。

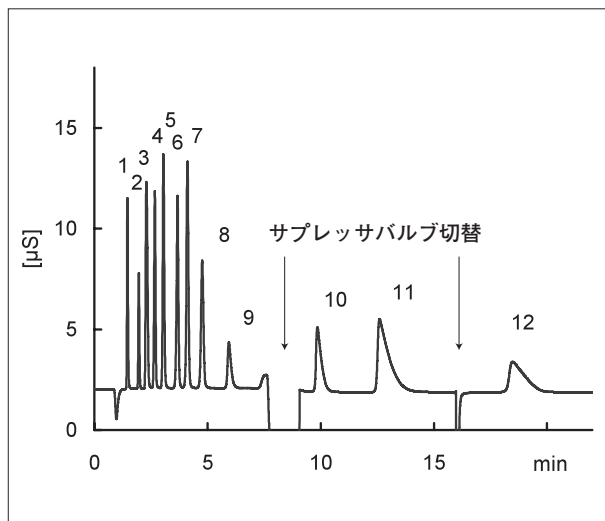


図-15 グラジエント法による標準陰イオンの測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：A液 3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
B液 4.5 mmol/L NaHCO₃ + 3.5 mmol/L Na₂CO₃
+ 10% アセトニトリル

グラジエントプログラム

時間 (min)	B液 (%)	流速 (mL/min)	備考
0	0	1.5	
6.0	100	1.5	B液へ切り替え
6.5	100	1.3	流速変更
8.5	100	1.3	サプレッサバルブ切替
16.5	100	1.3	サプレッサバルブ切替
20	0	1.5	A液へ切り替え、流速変更
25	0	1.5	次試料注入

流速：1.5 mL/min、1.3 mL/min

温度：40 °C

検出：電気伝導度

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名： 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
7. SO₄²⁻ (5 mg/L) 8. シュウ酸 (20 mg/L)
9. I⁻ (5 mg/L) 10. SCN⁻ (10 mg/L)
11. ClO₄⁻ (5 mg/L)
12. クエン酸 (5 mg/L)

3-10. 応用例

1) 微量亜硝酸イオンの分析

陰イオン分析において、微量の亜硝酸イオンがしばしば測定対象となります。亜硝酸イオンは塩化物イオンの直後に溶出しますが、通常の試料には塩化物イオンが多く含まれるため、高い分離能がなければ、微量亜硝酸イオンの分析は困難となります。図-16にモデル試料として、高濃度の塩化物イオン (10 mg/L) を含む試料中の亜硝酸イオン (亜硝酸性窒素 (NO₂⁻-N) として 0.005 mg/L) の測定例を示します。

ピーク面積の測定再現性は変動係数 7.1 % (n = 10) であり、共存する塩化物イオンの影響を受けることなく、良好な再現性で微量亜硝酸イオンを定量することが可能です。

2) 各種実試料の測定

各種実試料の測定例を図-17～図-23に示します。

図-17、図-18ではフッ化物イオンとウォーターデバッグの間にはマイナスピークが現れていますが、これは試料中に含まれるケイ酸イオンに由来するものです。ケイ酸イオンはしばしばフッ化物イオンと重なり、その定量を妨害しますが、このカラムでは完全に分離できていることがわかります。

図-19は温泉水の測定例です。温泉水は炭酸イオンが多く含まれる試料であり、炭酸イオンに由来するシステムピークが分析の支障となることがしばしばありますが、この試料ではその影響は少なく (ピーク3の前)、良好な分析結果が得られています。

図-20は飼育水槽水の測定例です。

水道水を原水としていますが、飼料や分泌排泄物に由来する硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオンの含有率が高くなっています。また、フッ化物イオンについては、有機物に由来すると思われる夾雑成分との重なりが見られます。

図-21、22は湖水および河川水の測定例です。これらの試料は精密測定条件で測定しています。この条件では炭酸イオンに由来するシステムピークは硝酸イオンとリン酸イオンの間に溶出します (約 5 min ぐらいのブロードなピーク) ので、炭酸イオンが多く含まれる試料でもその影響を抑えて分析することが可能です。この試料でも微量の亜硝酸イオンや臭化物イオンが良好に検出されています。

図-23は河川水中の過塩素酸をIC-2010に質量分析計(MS)を接続して分析した例です。過塩素酸は保持が強いので溶離液切替によるステップワイズグラジエントで他の陰イオンと同時に分離することができました。試料注入量を500 μ Lとすることによりフッ化物イオンから硫酸イオンまでは電気伝導度検出器で定量可能でしたが、過塩素酸は濃度が低いため電気伝導度検出器の後にスプリッターを介しオンラインで接続したMSで検出しました。

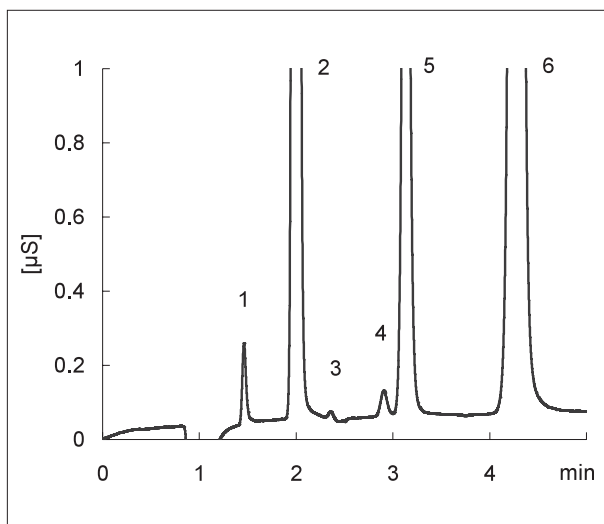


図-16 模擬水道水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
(4.6 mm ID. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
(4.6 mm ID. × 1 cm)
溶離液：3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
流速：1.5 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
検出：電気伝導度
温度：40℃
注入量：30 μ L
試料：模擬水道水
ピーク名：1. F⁻ (0.05 mg/L) 2. Cl⁻ (10 mg/L)
3. NO₂⁻ (NO₂⁻-Nとして0.005 mg/L)
4. ClO₃⁻ (0.1 mg/L) 5. NO₃⁻ (3 mg/L)
6. SO₄²⁻ (10 mg/L)

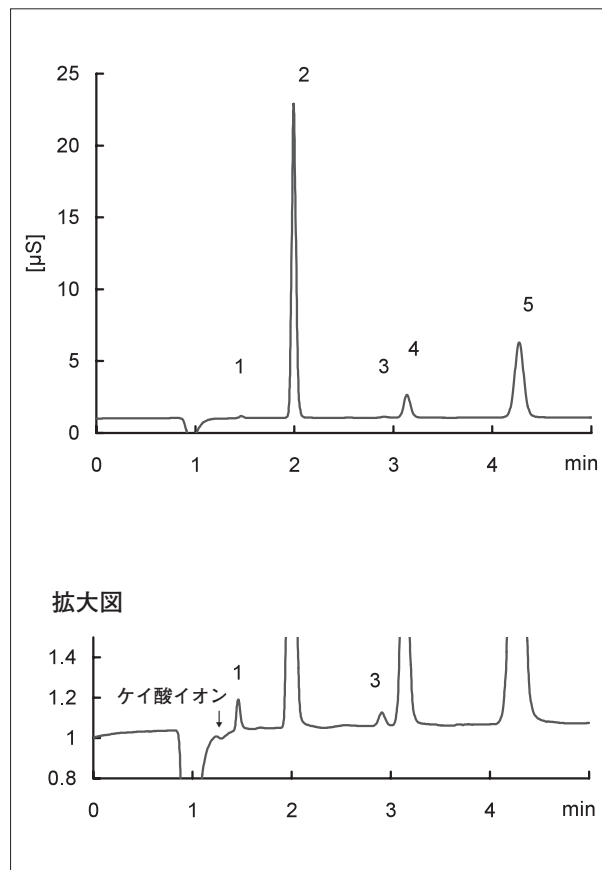


図-17 水道水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
(4.6 mm ID. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
(4.6 mm ID. × 1 cm)
溶離液：3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
流速：1.5 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
検出：電気伝導度
温度：40℃
注入量：30 μ L
試料：水道水
ピーク名：1. F⁻ (0.036 mg/L) 2. Cl⁻ (7.92 mg/L)
3. ClO₃⁻ (0.089 mg/L) 4. NO₃⁻ (1.58 mg/L)
5. SO₄²⁻ (5.00 mg/L)

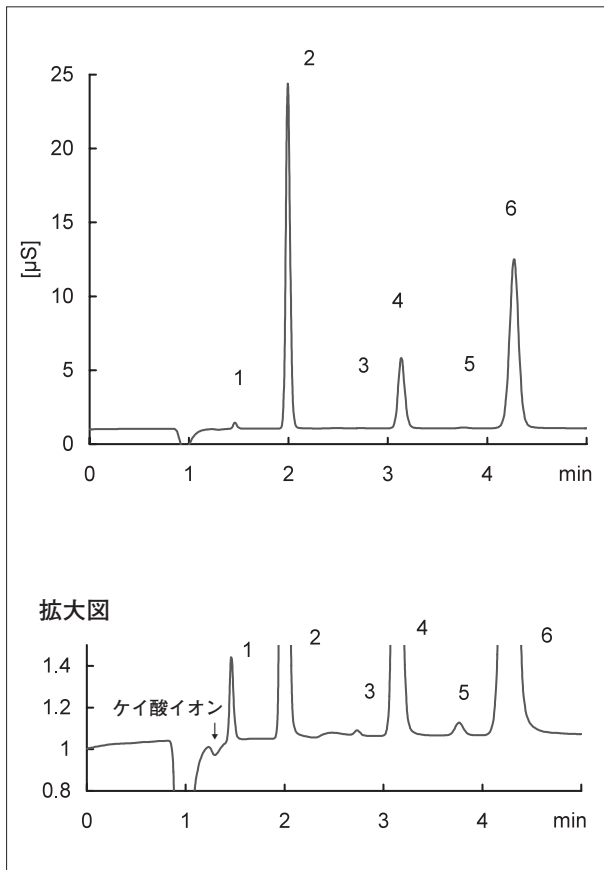


図-18 河川水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm ID. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm ID. × 1 cm)
 溶離液：3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
 流速：1.5 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 注入量：30 μL
 試料：河川水
 ピーク名：1. F⁻ (0.094 mg/L) 2. Cl⁻ (8.59 mg/L)
 3. Br⁻ (0.024 mg/L) 4. NO₃⁻ (461 mg/L)
 5. HPO₄²⁻ (0.061 mg/L) 6. SO₄²⁻ (11.86 mg/L)

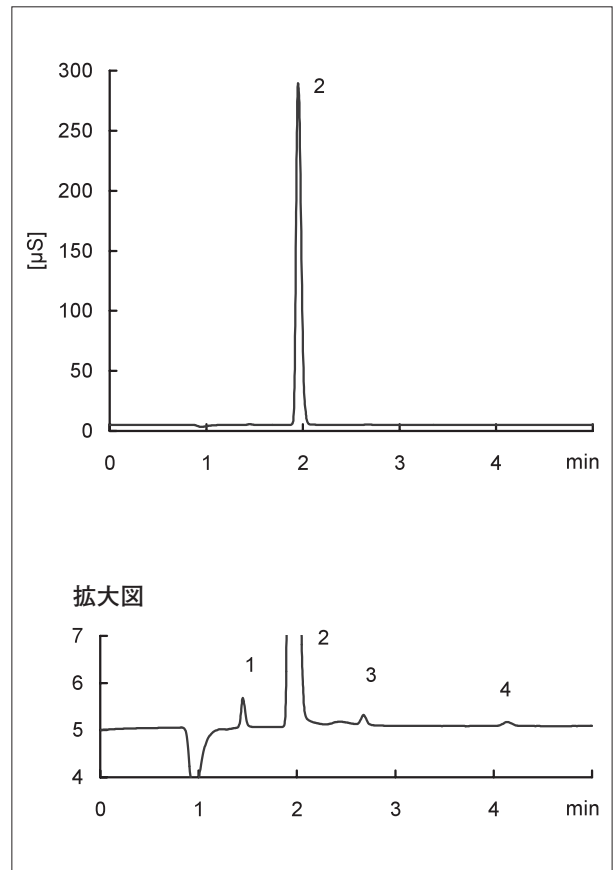


図-19 温泉水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm ID. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm ID. × 1 cm)
 溶離液：3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
 流速：1.5 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 注入量：30 μL
 試料：温泉水
 ピーク名：1. F⁻ (0.18 mg/L) 2. Cl⁻ (83.6 mg/L)
 3. Br⁻ (0.84 mg/L) 4. SO₄²⁻ (0.89 mg/L)

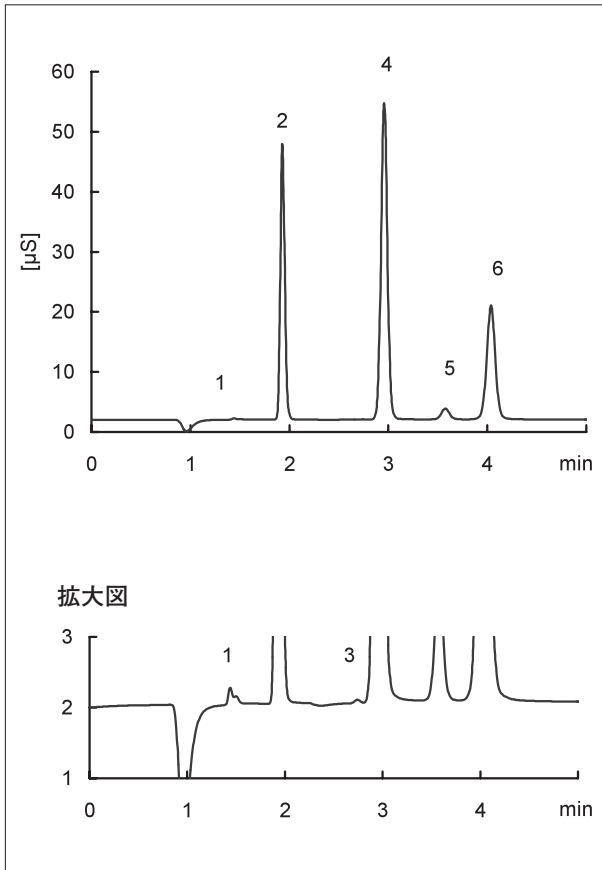


図-20 飼育水槽水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm ID. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm ID. × 1 cm)
 溶離液：3.8 mmol/L NaHCO₃ + 3.0 mmol/L Na₂CO₃
 流速：1.5 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 注入量：30 μL
 試料：飼育水槽水
 ピーク名：1. F⁻ 2. Cl⁻ (11.6 mg/L)
 3. Br⁻ (0.46 mg/L) 4. NO₃⁻ (33.0 mg/L)
 5. HPO₄²⁻ (3.90 mg/L) 6. SO₄²⁻ (12.8 mg/L)

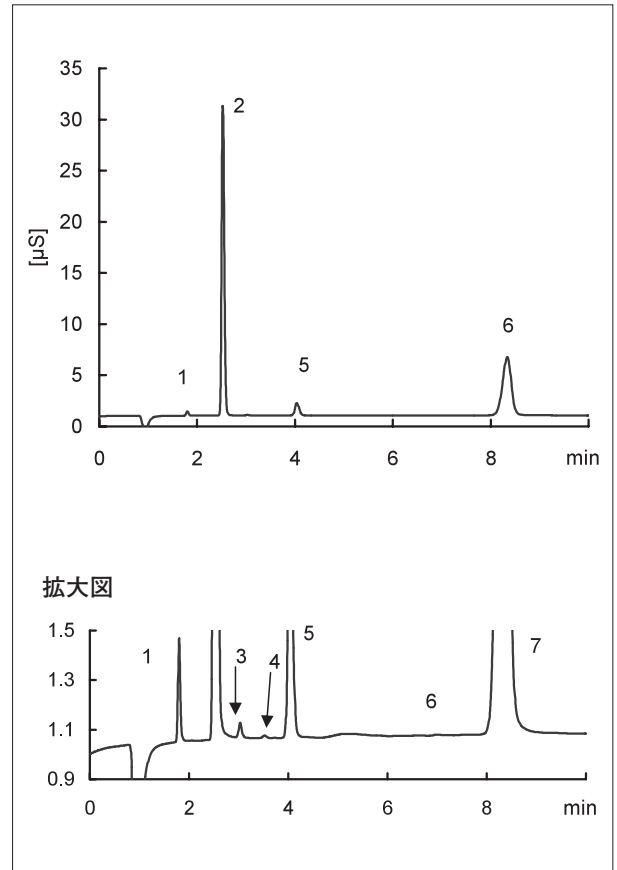


図-21 湖水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm ID. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm ID. × 1 cm)
 溶離液：7.5 mmol/L NaHCO₃ + 0.8 mmol/L Na₂CO₃
 流速：1.5 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検出：電気伝導度
 温度：40℃
 注入量：30 μL
 試料：湖水
 ピーク名：1. F⁻ (0.17 mg/L) 2. Cl⁻ (1.11 mg/L)
 3. NO₂⁻ (0.58 mg/L) 4. Br⁻ (0.85 mg/L)
 5. NO₃⁻ (2.08 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (1.22 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (8.52 mg/L)

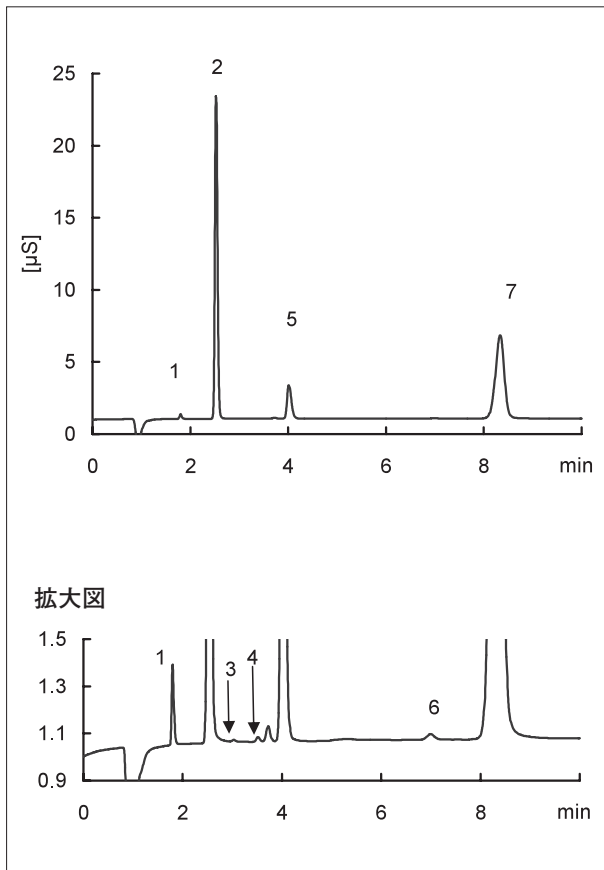


図-22 河川水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)
 溶離液：7.5 mmol/L NaHCO₃ + 0.8 mmol/L Na₂CO₃
 流 速：1.5 mL/min
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 検 出：電気伝導度
 温 度：40 ℃
 注入量：30 μL
 試 料：河川水
 ピーク名：1. F⁻ (0.16 mg/L) 2. Cl⁻ (6.72 mg/L)
 3. NO₂⁻ (0.54 mg/L) 4. Br⁻ (0.86 mg/L)
 5. NO₃⁻ (2.99 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (1.27 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (8.57 mg/L)

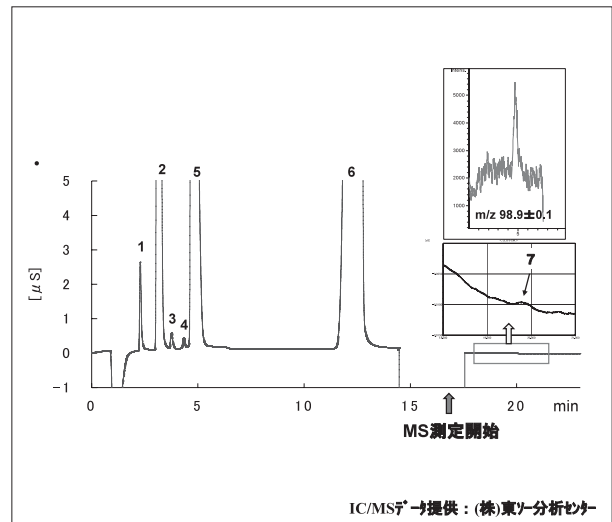


図-23 IC/MSによる河川水中の過塩素酸の測定例

カラム：TSKgel SuerIC-Anion HS
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)
 ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-A HS
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)
 溶出法：2液ステップワイズグラジエント
 溶離液：A液) 5 mmol/L NaHCO₃ + 0.6 mmol/L Na₂CO₃
 B液) 4 mmol/L NaHCO₃ + 0.5 mmol/L Na₂CO₃
 + 30% CH₃CN

グラジエントプログラム

時間 (min)	B液 (%)	流速 (mL/min)	備 考
0	0	1.5	
13	100	1.5	B液へ切替
14	100	1.3	流速変更
15	100	1.3	サプレッサバルブ切替

流 速：1.5、1.3 mL/min
 温 度：40 ℃
 検 出：電気伝導度、質量分析計
 サプレッサゲル：TSKsuppress IC-A
 注入量：500 μL
 試 料：河川水
 ピーク名：1. F⁻ (0.08mg/L) 2. Cl⁻ (10.5mg/L)
 3. NO₂⁻ (0.03mg/L) 4. Br⁻ (0.03mg/L)
 5. NO₃⁻ (7.54mg/L) 6. SO₄²⁻ (21.2mg/L)
 7. ClO₄⁻ (0.8 μg/L) *
 * MSによる検出

4. 陽イオン分析用カラム「TSKgel SuperIC-Cation HS」について

4-1. カラムの概要

TSKgel SuperIC-Cation HSは粒子径 $3\mu\text{m}$ のスチレン系ゲルに陽イオン交換基を導入した充てん剤を、 $4.6\text{ mm I.D.} \times 10\text{ cm}$ カラムに充てんした陽イオン分析用カラムです。標準的な陽イオンを高い分離性能で5 min以内に分析できるカラムとして開発されました。従来品であるTSKgel SuperIC-CRカラムと同等の分離性能を有しながら、適切な分離バランス、高理論段数を併せ持ち、陽イオンの高速分析用カラムとして最適化されています。両カラムを比較したクロマトグラムを図-24に示します。

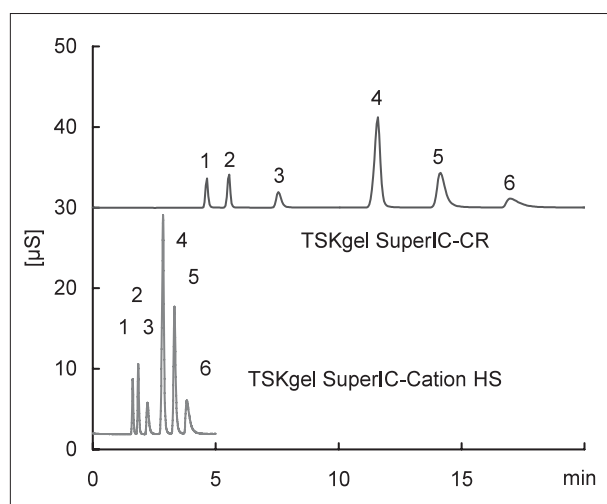


図-24 従来品との比較

上段クロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-CR
($4.6\text{ mm I.D.} \times 15\text{ cm}$)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-CR
($4.6\text{ mm I.D.} \times 1\text{ cm}$)

溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン

流速：0.7 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検出：電気伝導度

温度：40 °C

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. Li^+ (0.5 mg/L) 2. Na^+ (2 mg/L)
 3. NH_4^+ (2 mg/L) 4. Mg^{2+} (5 mg/L)
 5. Ca^{2+} (5 mg/L) 6. K^+ (5 mg/L)

下段クロマトグラム

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
($4.6\text{ mm I.D.} \times 10\text{ cm}$)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
($4.6\text{ mm I.D.} \times 1\text{ cm}$)

溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン

流速：1.2 mL/min

その他の条件は上段クロマトグラムと同じ

4-2. 測定条件の設定および標準陽イオンのクロマトグラム

本カラムはサプレッサ法による測定を標準的な測定条件としています。

測定対象イオン、試料により下記の測定条件を使い分けていただくことを推奨します。

1) 標準測定条件 (図-25)

標準陽イオン6種を5 min以内でバランス良く完全分離することが可能です。

各イオンの濃度が10 mg/L以下の比較的低イオン濃度の一般的な試料の分析に適しています。

2) 精密測定条件 (図-26)

イオンの濃度が高く、隣接したイオン種の分離が標準測定条件では不十分な場合に有効です。例えば、高濃度ナトリウムイオン (Na^+) を含む試料中の微量アンモニウムイオン (NH_4^+) を分析する場合に、この条件を使用することで、微量アンモニウムイオンの定量性が大幅に向上します。

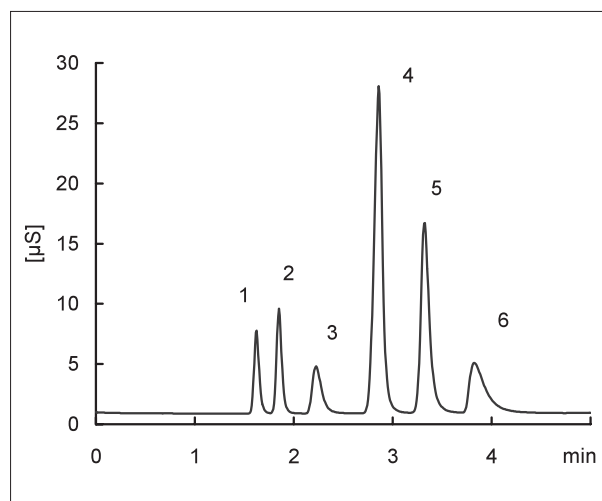


図-25 標準陽イオン6種のクロマトグラム(標準測定条件)

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
($4.6\text{ mm I.D.} \times 10\text{ cm}$)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
($4.6\text{ mm I.D.} \times 1\text{ cm}$)

溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン

流速：1.2 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検出：電気伝導度

温度：40 °C

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. Li^+ (0.5 mg/L) 2. Na^+ (2 mg/L)
 3. NH_4^+ (2 mg/L) 4. Mg^{2+} (5 mg/L)
 5. Ca^{2+} (5 mg/L) 6. K^+ (5 mg/L)

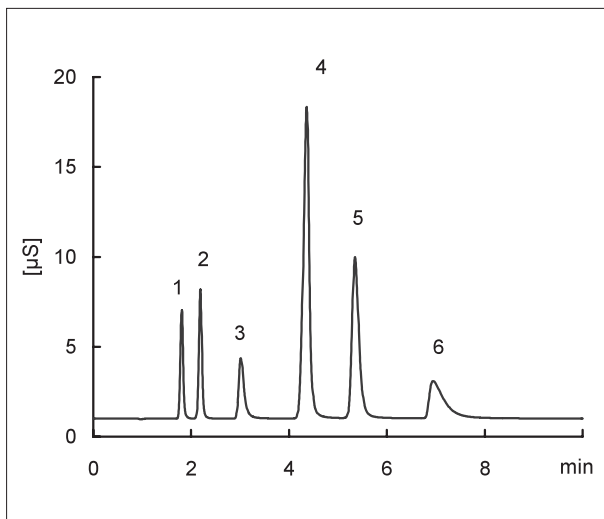


図-26 標準陽イオン6種のクロマトグラム(精密測定条件)

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸 + 1.2 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.3 mmol/L ヒスチジン

流速：1.2 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検出：電気伝導度

温度：40℃

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. Li⁺ (0.5 mg/L) 2. Na⁺ (2 mg/L)
3. NH₄⁺ (2 mg/L) 4. Mg²⁺ (5 mg/L)
5. Ca²⁺ (5 mg/L) 6. K⁺ (5 mg/L)

4-3. 試料注入量の影響

標準測定条件および精密測定条件における注入量の影響を調べました、その結果を図-27に示します。各陽イオンの負荷量をほぼ一定とし、注入量を30、100、500 μLと変化させた場合、注入量が多くなると最初に溶出するウォーターディップの影響が大きくなりますが、陰イオン分析の場合と異なり、溶離液に緩衝能が無いために、陽イオン類の溶出は全体的に若干遅れます。しかし、各陽イオンの分離や定量性への影響はほとんどみられません。したがって、陽イオン分析の場合は、標準測定条件で500 μL注入しても、良好に分離したクロマトグラムを得ることができます。

30 μL注入時および500 μL注入時に検出可能なイオン濃度の目安を表-3に示します。

表-3 検出限界値 (μg/L、S/N=3)

注入量	30 μL	500 μL
Li ⁺	0.1	0.01
Na ⁺	0.3	0.03
NH ₄ ⁺	0.3	0.03
K ⁺	0.2	0.02
Mg ²⁺	0.4	0.03
Ca ²⁺	3.0	0.23

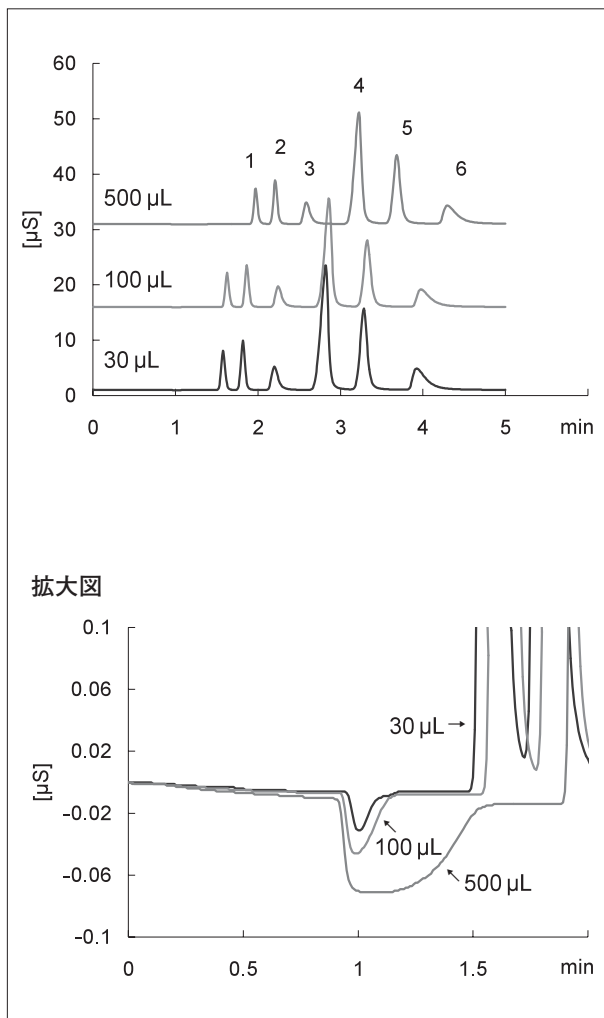


図-27 試料注入量の検討

〈測定条件〉 注入量と濃度以外は標準分析条件 (図-25) と同じ。

ピーク No.	イオン種	濃度 (mg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	Li ⁺	0.5	0.17	0.03
2	Na ⁺	2.0	0.67	0.13
3	NH ₄ ⁺	2.0	0.67	0.13
4	Mg ²⁺	5.0	1.67	0.31
5	Ca ²⁺	5.0	1.67	0.31
6	K ⁺	5.0	1.67	0.31

4-4. 試料負荷量の影響

標準測定条件にて、各種陽イオンについて試料濃度の分離への影響について調べました。注入量はすべて30 μLとしました。

図-28に各陽イオンの検量線を示します。

図-28で示した濃度範囲ではアンモニウムイオン (NH₄⁺) を除く各陽イオンの相関係数はいずれも1.000であり、直線近似による検量線を用いて、良好に定量することが可能です。

アンモニウムイオンのみ弱酸の共役塩基であり、濃度が高くなると解離平衡が変化しイオン化が抑えられるため、見かけ上の電気伝導度は低下することから、検出器応答の直線性が得られなくなります。このような場合、2次関数近似による検量線が必要となります。

陽イオンの濃度が増加し、カラムの適正な負荷量を超えると理論段数が低下し、隣接した陽イオンの分離が悪化します。イオン濃度と理論段数の関係を図-29に示します。ピーク幅も合わせて変化しますので、隣接したイオン種の保持時間とピーク幅の関連を考慮して、試料負荷量を設定する必要があります。高塩濃度試料の分析には注入量を下げるとしくは希釈による対応が必要となります。

各濃度におけるクロマトグラムおよび隣接したイオン種間の分離能を図-30に示します。測定対象のイオン種およびそれに隣接したイオン種の濃度比によりその影響は異なりますが、図-30のクロマトグラムを参考に試料の希釈倍率および注入量を設定してください。

特に、マグネシウムイオン (Mg²⁺) に関してはその付近に溶出する溶離液中のヒスチジン由来のシステムピークの影響を受けるため、ピーク形状が変化しやすい傾向がみられますが、定量性 (ピーク面積) への影響はありません。

高塩濃度の試料を分析する場合には、精密測定条件での測定またはTSKgel SuperIC-CRカラムの利用を推奨します。

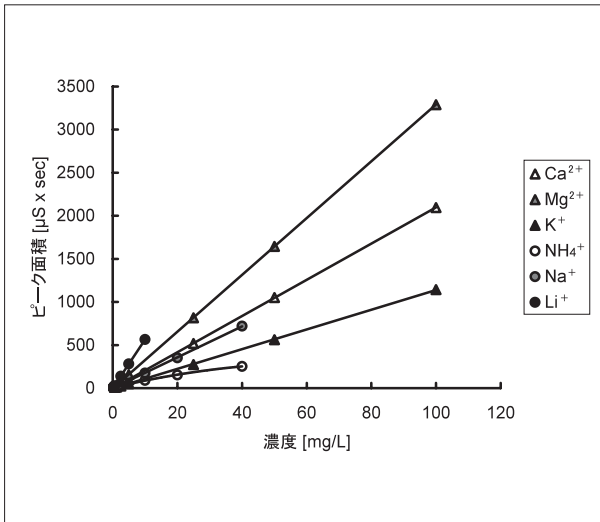


図-28 検量線

イオン種	濃度範囲 mg/L	近似式係数 (y = ax + b)		相関係数 r
		a	b	
Li ⁺	0.05 - 10	56.584	-1.5792	1.000
Na ⁺	0.1 - 40	17.99	-3.0111	1.000
K ⁺	0.5 - 100	11.448	-5.4687	1.000
Mg ²⁺	0.5 - 100	32.954	-4.815	1.000
Ca ²⁺	0.5 - 100	21.013	-4.5274	1.000

y = ax ² + bx + c				
	a	b	c	
NH ₄ ⁺	0.1 - 40	-0.0681	8.8858	5.701

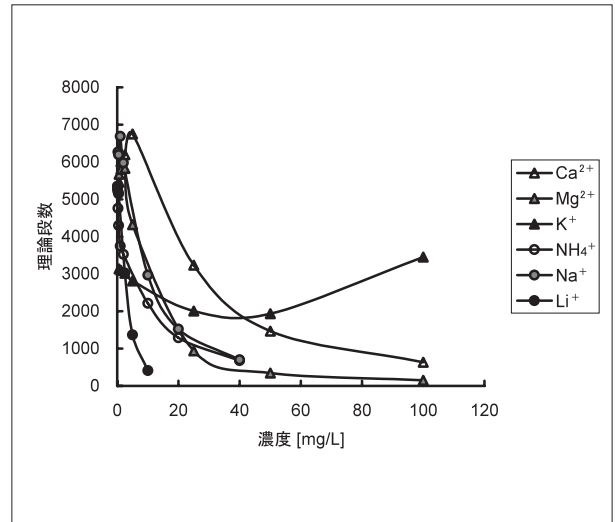


図-29 試料濃度の影響（理論段数）

〈測定条件〉 試料濃度以外は標準測定条件(図-25)と同じ。

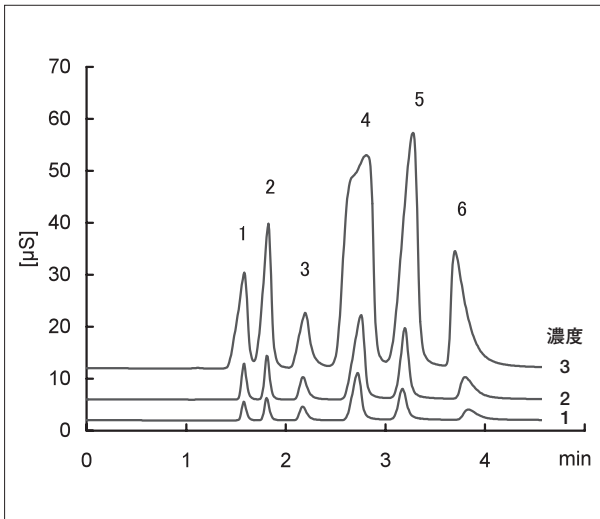


図-30 各濃度におけるクロマトグラムの比較

ピークNo	1	2	3	4	5	6
イオン種	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
濃度 - 1	0.25	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5
分離能		2.59	3.21	3.63	2.78	3.19
濃度 - 2	0.5	1	1	5	5	5
分離能		2.53	3.07	3.30	2.42	2.91
濃度 - 3	2.5	10	10	25	25	25
分離能		1.42	2.07	1.69	1.16	1.52

*濃度単位：mg/L

*分離能は前ピークとの分離能を示した。

*標準測定条件(図-25)にて測定した。

4-5. 測定再現性

IC-2010を用いた標準測定条件における測定再現性を
図-31 および**図-32**に示します。

試料濃度はmg/Lレベルの標準的な陽イオン濃度および
 $\mu\text{g/L}$ レベルの低濃度について示します。

保持時間については変動係数0.2%以下の再現性が得られており、ピーク面積の変動係数は標準的濃度では1%以下、低濃度試料でも5%以下の再現性が得られています。

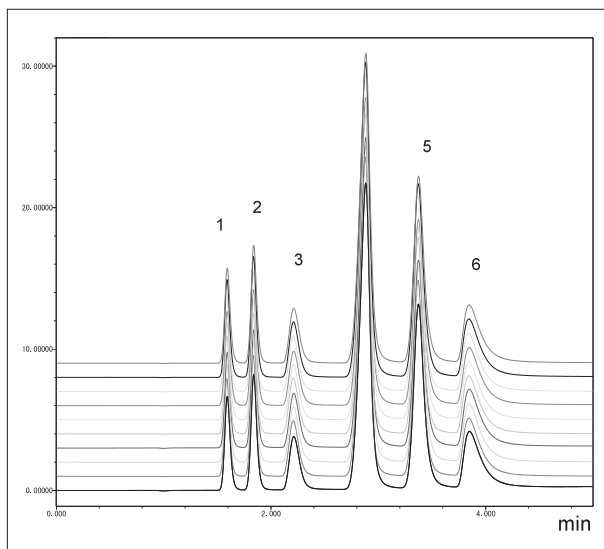


図-31 測定再現性 (n=10、標準濃度)

ピーク No.	イオン種	濃度 (mg/L)	保持時間 (min)	CV (%)	ピーク面積 ($\mu\text{S} \times \text{sec}$)	CV (%)
1	Li^+	0.5	1.59	0.13	24.75	0.31
2	Na^+	2	1.84	0.1	31.99	0.51
3	NH_4^+	2	2.21	0.1	25.82	0.44
4	Mg^{2+}	5	2.88	0.07	153.87	0.43
5	Ca^{2+}	5	3.37	0.06	92.83	0.73
6	K^+	5	3.85	0.06	47.14	0.59

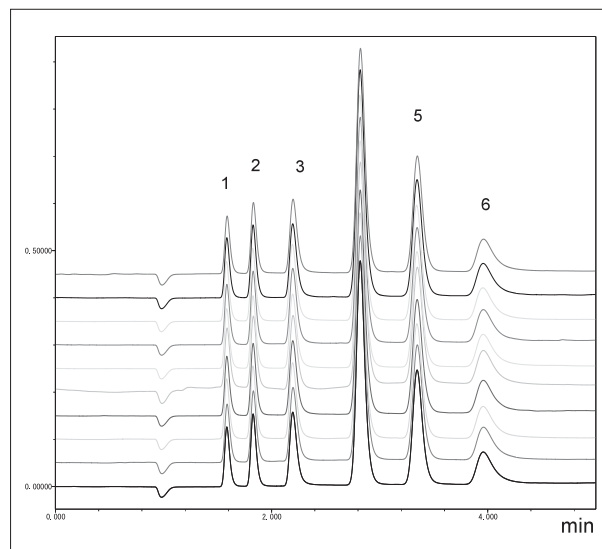


図-32 測定再現性 (n=10、低濃度)

ピーク No.	イオン種	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	保持時間 (min)	CV (%)	ピーク面積 ($\mu\text{S} \times \text{sec}$)	CV (%)
1	Li^+	10	1.59	0.11	0.44	3.40
2	Na^+	40	1.83	0.11	0.56	1.65
3	NH_4^+	40	2.20	0.09	0.78	1.71
4	Mg^{2+}	100	2.82	0.07	2.72	1.09
5	Ca^{2+}	100	3.35	0.06	1.59	1.60
6	K^+	100	3.96	0.05	0.79	2.45

4-6. 流速依存性

各測定流速におけるナトリウムイオンの理論段高さの変化を図-33に示します。

TSKgel SuperIC-HSカラムでは、SuperIC-Anion HSよりも粒子径が小さいため、0.4 mL/min付近で理論段高さが最も小さくなり最大のカラム効率を示します。さらに、高流速域でもカラム効率の低下は少なく、高速分析に適したカラムであることがわかります。したがって、標準測定条件では測定流速を1.2 mL/minに設定していますが、分離性能はそれほど低下せず、高速分析が可能です。

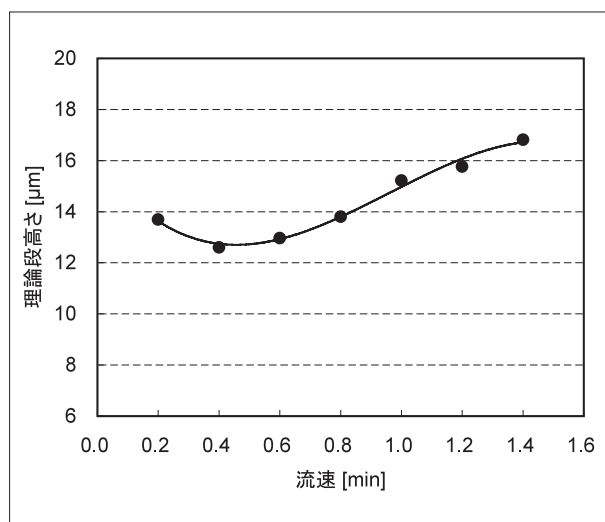


図-33 流速の影響評価（ナトリウムイオン）

〈測定条件〉 流速以外は標準測定条件（図-25）と同じ。

4-7. 温度依存性

カラム温度の違いによる保持時間への影響について図-34に示します。

リチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン (Ca^{2+}) については保持時間の変化はほとんどありませんが、アンモニウムイオンとカリウムイオン (K^+) については温度の増加とともに保持時間が早くなる傾向がみられています。これらのイオンは溶離液に使用しているクラウンエーテルと錯形成した状態で分離されることから、クラウンエーテル錯体と充てん剤の分配・吸着作用が温度の影響を受け、保持時間に顕著な変化が現れていると考えられます。

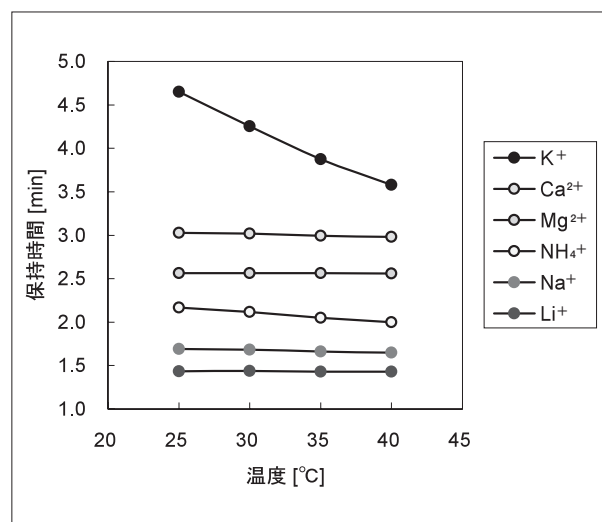


図-34 測定温度の保持時間への影響

〈測定条件〉 温度以外は標準測定条件（図-25）と同じ。

4-8. グラジエント測定

IC-2010を使用し、2液の溶離液切り替えによるステップワイズグラジエントを利用した標準陽イオンの分析例を図-35に示します。

アンモニウムイオン付近の分離性能のさらなる向上も目的にグラジエント分析を行っています。この条件では、ナトリウムイオンとアンモニウムイオンの分離は精密分析条件よりも大幅に向上しており、30 mg/Lを超えるナトリウムイオンを含む試料中のアンモニウムイオンを分析する際には有効です。

また、アンモニウムイオン付近に溶出するアルキルアミン類などの分離の向上にも有効です。

ただし、グラジエント分析を行う場合、分析終了後、A液へ戻す際に平衡化時間が必要となります。今回の場合、クロマトグラムは30 minの測定データを記載していますが、分析時には約30 minの平衡化時間が必要であり、1試料あたりの測定時間は約60 minになります。

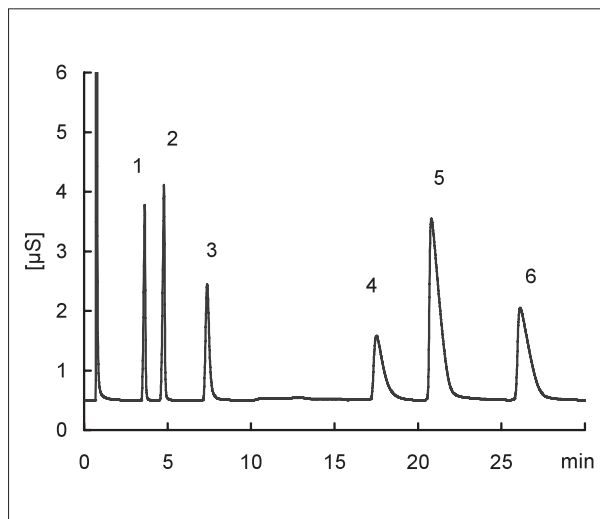


図-35 グラジエント法による標準陽イオンの分析例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：A液 0.75 mmol/L メタンスルホン酸 +
1.5 mmol/L 18-クラウン-6エーテル
+ 0.2 mmol/L ヒスチジン

B液 1.0 mmol/L メタンスルホン酸
+ 1.5 mmol/L 18-クラウン-6エーテル
+ 0.2 mmol/L ヒスチジン

グラジエントプログラム

Time(min)	B液(%)	流速	備考
0	0%	1.2	
9.0	100%	1.2	B液へ切り替え
30	0%	1.2	A液へ切り替え
60	0%	1.2	次試料注入

流速：1.2 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検出：電気伝導度

温度：40 °C

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. Li⁺ (0.5 mg/L) 2. Na⁺ (2 mg/L)
3. NH₄⁺ (2 mg/L) 4. Mg²⁺ (5 mg/L)
5. Ca²⁺ (5 mg/L) 6. K⁺ (5 mg/L)

4-9. 応用例

1) 微量アンモニウムイオンの分析

水道水の組成に近い濃度の陽イオン混合試料に微量のアンモニウムイオン（アンモニア性窒素（ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）として0.02 mg/L）を添加したモデル試料を、標準測定条件で測定したクロマトグラムを図-36に示します。

標準測定条件でのアンモニウムイオンの回収率（ピーク面積）は95 %以上、変動係数4.1 %（ $n=8$ ）であり、良好な再現性で分析可能ですが、ナトリウムイオン濃度がさらに高くなると回収率、測定再現性も低下します。

図-37では精密測定条件におけるナトリウムイオン30 mg/L共存下でのクロマトグラムを示します。この場合におけるアンモニウムイオンの回収率（ピーク面積）は95 %以上、変動係数は3.4 %（ $n=8$ ）であり、精密測定条件を使用することで高濃度ナトリウムイオン中の微量アンモニウムイオンを良好な再現性で測定することが可能です。

2) 実試料の測定例

各種実試料の測定例を図-38～図-41に示します。

図-38、39にはそれぞれ水道水、河川水のクロマトグラムを示しました。それぞれ、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオンが良好に検出されています。

図-40には飼育水槽水のクロマトグラムを示しましたが、この水槽はろ過処理装置を有しているため、魚の排泄物に由来するアンモニウムイオンは検出されませんでした。（アンモニウムイオンはすべて酸化処理されています。）

図-41には温泉水のクロマトグラムを示しました。岩塩に由来すると思われる高濃度のナトリウムイオンが検出されています。また、鉱物に由来すると思われる微量のリチウムイオンも検出されています。

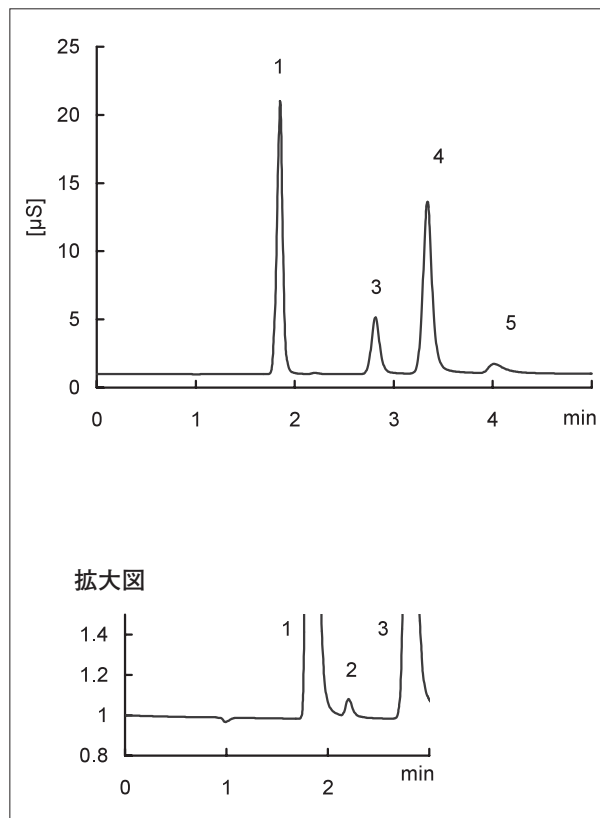


図-36 模擬水道水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：3.0 mmol/L メタンサルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン

流速：1.2 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検出：電気伝導度

温度：40 °C

注入量：30 μL

試料：標準試料

ピーク名：1. Na^+ (5 mg/L)

2. NH_4^+ ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ として0.02 mg/L)

3. Mg^{2+} (1 mg/L)

4. Ca^{2+} (5 mg/L)

5. K^+ (1 mg/L)

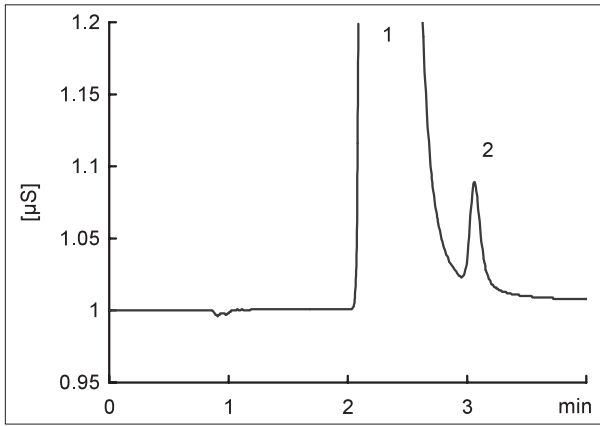


図-37 微量アンモニウムイオンの測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：2.2 mmol/L メタンスルホン酸 + 1.2 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.3 mmol/L ヒスチジン
流速：1.2 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C
検出：電気伝導度
温度：40 °C
注入量：30 μL
試料：標準試料
ピーク名：1. Na⁺ (30 mg/L)
2. NH₄⁺ (0.02 mg/L、NH₄⁺-N)

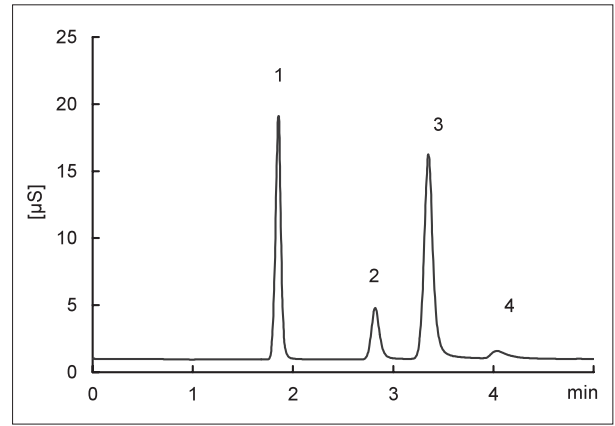


図-38 水道水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン
流速：1.2 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C
検出：電気伝導度
温度：40 °C
注入量：30 μL
試料：水道水
ピーク名：1. Na⁺ (4.49 mg/L) 2. Mg²⁺ (0.82 mg/L)
3. Ca²⁺ (5.72 mg/L) 4. K⁺ (0.72 mg/L)

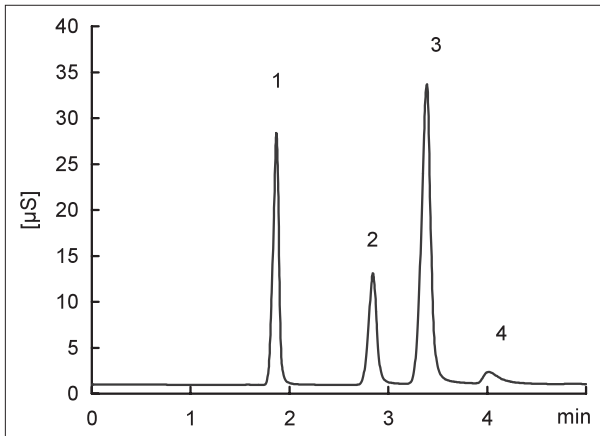


図-39 河川水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン
流速：1.2 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C
検出：電気伝導度
温度：40 °C
注入量：30 μL
試料：河川水
ピーク名：1. Na⁺ (7.44 mg/L) 2. Mg²⁺ (2.65 mg/L)
3. Ca²⁺ (13.06 mg/L) 4. K⁺ (1.65 mg/L)

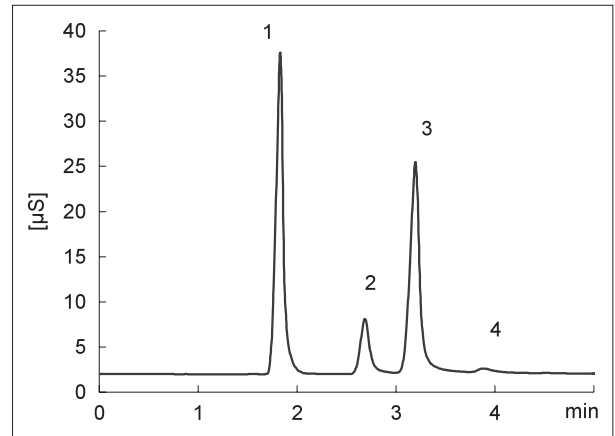


図-40 飼育水槽水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)
溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン
流速：1.2 mL/min
サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C
検出：電気伝導度
温度：40 °C
注入量：30 μL
試料：飼育水槽水
ピーク名：1. Na⁺ (10.5 mg/L) 2. Mg²⁺ (1.45 mg/L)
3. Ca²⁺ (8.39 mg/L) 4. K⁺ (1.71 mg/L)

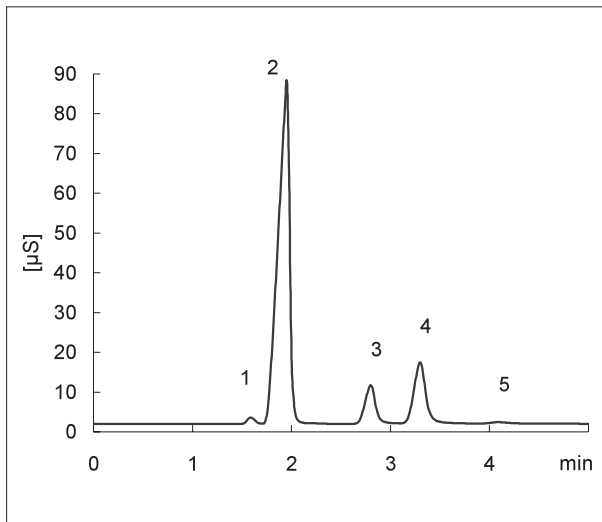


図-41 温泉水の測定例

カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS
(4.6 mm I.D. × 10 cm)

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperIC-C HS
(4.6 mm I.D. × 1 cm)

溶離液：3.0 mmol/L メタンスルホン酸 + 0.4 mmol/L
18-クラウン-6エーテル + 0.2 mmol/L ヒスチジン

流 速：1.2 mL/min

サプレッサゲル：TSKsuppress IC-C

検 出：電気伝導度

温 度：40 ℃

注入量：30 μL

試 料：温泉水 (10倍希釈)

ピーク名：1. Li⁺ (0.18 mg/L) 2. Na⁺ (37.1 mg/L)
3. Mg²⁺ (2.31 mg/L) 4. Ca²⁺ (6.30 mg/L)
5. K⁺ (0.89 mg/L)

5. おわりに

本レポートでは、高速イオン分析用カラム TSKgel SuperIC HS シリーズに関する特性を紹介いたしました。東ソーイオンクロマトグラフ IC-2010 に取り付けて使用することでその性能を発揮させることが可能です。実際に測定する試料は多種多様ですが、適切な前処理を施し、試料の組成に適した測定条件を選択することで、精度の高い定量分析結果を得ることができますので、そのために本レポートをお役立て下さい。



TOSOH

東ソー株式会社 バイオサイエンス事業部

東京本社 営業部 ☎(03) 5427-5180 〒105-8623 東京都港区芝3-8-2
大阪支店 バイオサイエンス ☎(06) 6209-1948 〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-4-9
名古屋支店 バイオサイエンス ☎(052) 211-5730 〒460-0003 名古屋市中区錦1-17-13
福岡支店 ☎(092) 781-0481 〒810-0001 福岡市中央区天神1-13-2
仙台支店 ☎(022) 266-2341 〒980-0014 仙台市青葉区本町1-11-1
山口営業所 ☎(0834) 63-9888 〒746-8501 山口県周南市開成町4560
カスタマーサポートセンター ☎(0467) 76-5384 〒252-1123 神奈川県綾瀬市早川2743-1

お問い合わせe-mail hlc@tosoh.co.jp

バイオサイエンス事業部ホームページ <http://www.tosoh.co.jp/science/>

東ソーHLCデータベース <http://www2.tosoh.co.jp/hlc/hlcdb.nsf/StartJ?OpenForm>

5008SB-品番0994045A