

イオンクロマトグラフィーによる炭酸イオンの分析

炭酸水素ナトリウムを代表とする炭酸水素塩は胃腸薬等に配合され、制酸剤やpH調整剤として広く利用されています。炭酸水素イオンの定量法としては従来より滴定法がありますが、その特異性に問題があります。イオンクロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィーによる測定例も報告されていますが、通常イオンクロマトグラフィーでは炭酸水素イオンの保持は小さいため、夾雑物との分離が困難な場合が多く、またその保持挙動について詳しく検討された報告はほとんどありません。

ここでは炭酸イオンの分離挙動について検討した結果をまとめます。

《実験条件》

カラム：TSK gel IC-Anion-PW_{XL}

(4.6 mm ID × 3.5 cm)

溶離液：5 mM ホウ酸 + エチレンジアミン

流速：1.0 ml/min

温度：40℃

注入量：20 μl

検出：電気伝導度

図1に溶離液のホウ酸濃度を5 mMで一定として、エチレンジアミンによりpHを変えた場合の各陰イオンの k' の変化を示します。各陰イオンともにpHの上昇とともに保持が小さくなる傾向がありましたが、その中で以下にあげる3つの特徴が見られました。

- ①溶離液に使用したホウ酸の pK_a (9.24) 前後で保持の減少の傾きが変化する。
- ②2価の陰イオンでは1価の陰イオンに比較してその傾きが約2倍になっている。
- ③炭酸は、その pK_{a2} (10.33) 前後で解離状態の違いにより溶出挙動に変化が見られ、pH 9.5以下では1価の炭酸水素イオンとしてフッ素と塩素の間に溶出し、pH 10.5以上では2価の炭酸イオンとして硝酸のあとに溶出する。

図2に溶離液のpHが7.5と10.5の場合の標準陰イオンのクロマトグラムを示します。pH 7.5では炭酸水素イオンを含め1価の陰イオンの分離は良好なもの長時間を要し、また2価の硫酸は保持が大きく、溶出が確認されませんでした。一方、pH 10.5では炭酸イオンは硝酸のあとに溶出し、硫酸を含めて良好な分離が得られています。

図3はpH 10.5の条件における検量線です。今回調べた1~200 mg/lの範囲で良好な直線性が見られました。

図4、5はそれぞれ胃薬、入浴剤中の炭酸イオン濃度を測定したものです。胃薬の測定において回収率は96.9%、再現性はCV値で1.2% (n=6) と良好でした。

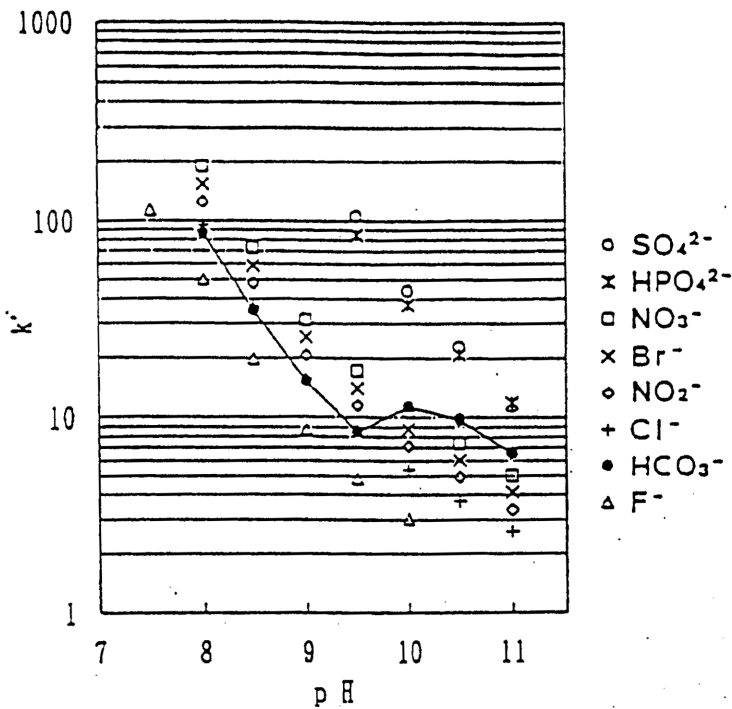


図1 溶液のpHと各陰イオンの k' の関係
 溶液: 5mMホウ酸 + エチレンジアミン

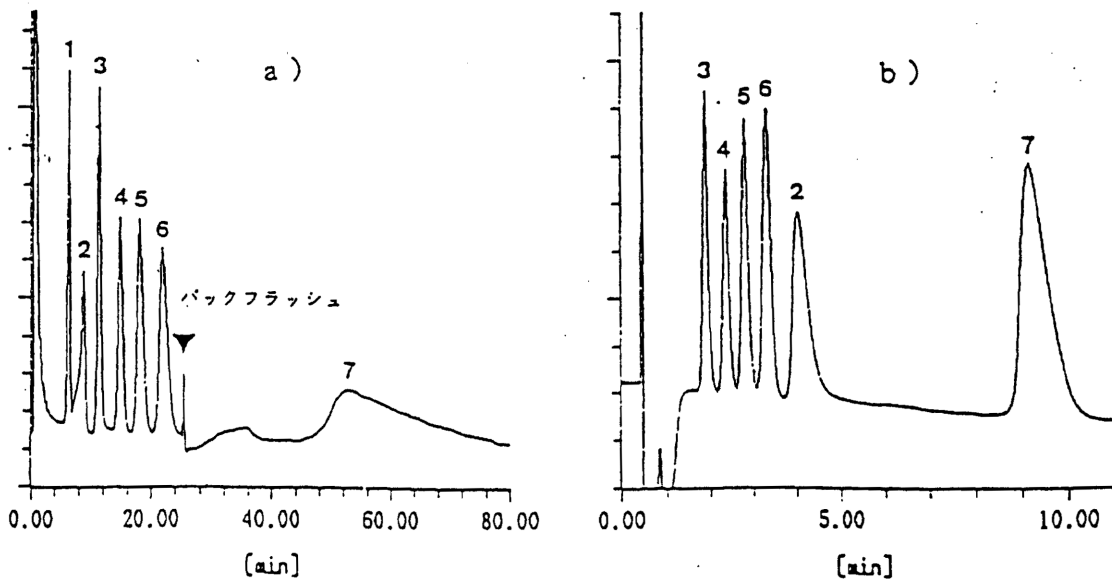
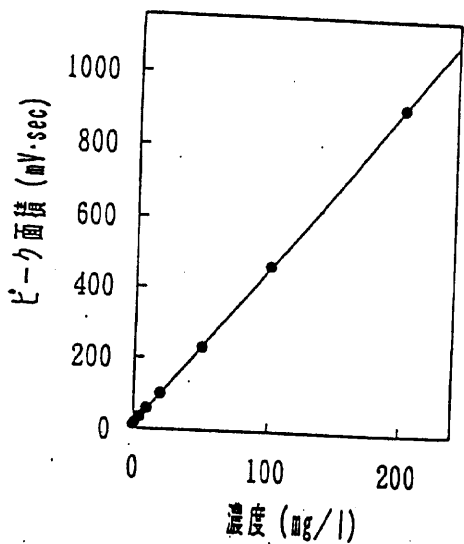
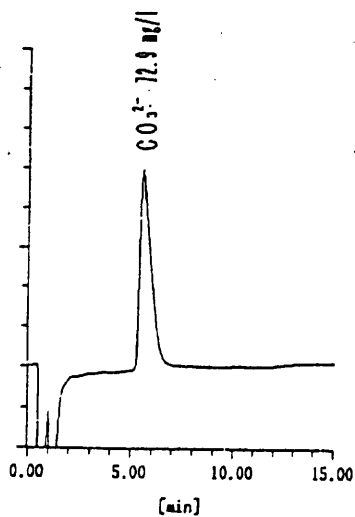


図2 標準陰イオンのクロマトグラム
 溶液: a) 50mMホウ酸 + エチレンジアミン (pH 7.5)
 b) 5mMホウ酸 + エチレンジアミン (pH 10.5)
 試料: 1. F^- 2. HCO_3^- (CO_3^{2-}) 3. Cl^- 4. NO_3^-
 5. Br^- 6. NO_2^- 7. SO_4^{2-}



カラム: TSKgel IC-Anion-PW_{XL}
 (4.6mmID × 3.5cm)
 溶離液: 5mM 酢酸 + イソプロピルアミン
 (pH10.5)
 流速: 1.0ml/ml
 温度: 40℃
 注入量: 20μl

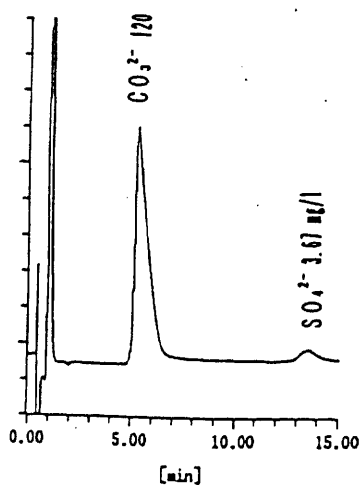
図3 炭酸イオンの検量線



カラム: TSKgel IC-Anion-PW_{XL}
 (4.6mmID × 3.5cm)
 溶離液: 5mM 酢酸 + イソプロピルアミン
 (pH10.5)
 流速: 1.0ml/ml
 温度: 40℃
 注入量: 20μl

試料前処理
 試料を0.2mg/mlに調製
 ↓
 TOYOPAK ODS により
 珠水成分を除去
 ↓
 注入
 回収率: 96.9%

図4 胃液中の陰イオン分析



カラム: TSKgel IC-Anion-PW_{XL}
 (4.6mmID × 3.5cm)
 溶離液: 5mM 酢酸 + イソプロピルアミン
 (pH10.5)
 流速: 1.0ml/ml
 温度: 40℃
 注入量: 20μl

試料前処理
 試料を0.2mg/mlに調製
 ↓
 TOYOPAK ODS により
 珠水成分を除去
 ↓
 注入

図5 入溶剤中の陰イオン分析