

# 水素型陽イオン交換樹脂による陰イオンの電量検出型 液体クロマトグラフィー\*

田中 一彦, 石原 豊, 砂原 広志\*\*

(1974年9月24日受理)

陽イオンを水素型陽イオン交換樹脂でイオン交換し、溶出した酸の水素イオンを二次電量検出器により検出する方法で、その対イオンである陰イオンを間接的に定量した。

各陰イオンの溶出容量はイオン交換生成した酸が強酸である塩素、硝酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンなどの場合、約 12.5 ml に、弱酸であるシュウ酸、亜硫酸、リン酸、フッ素、酢酸、炭酸イオンなどの場合、それより遅く溶出した。これら陰イオンの溶出容量とその酸の第1次解離定数 ( $pK_1$ ) との間には直線関係が認められ、その分離機構はイオン排除作用に基づく分配クロマトグラフィーと考えられた。

二次電量検出器により検出されるイオンはリン酸イオンの場合、リン酸の第2次解離までの水素イオンであり、炭酸イオンの場合は炭酸の第1次解離における水素イオンであった。

硫酸イオンの検量線は5から1000  $\mu\text{g/ml}$  の間で直線性を示し、その検出限界は0.14  $\mu\text{g/ml}$  であった。また、100  $\mu\text{g/ml}$  の硫酸イオンの変動係数は0.69%であり、実際の試料への適用は可能と思われる。

## 1 緒 言

既報<sup>1)</sup>において、水道水中に含まれる陰イオンが有機酸の測定条件下において測定可能なことを報告した。この方法は陽イオンを水素型陽イオン交換カラムでイオン交換し、溶出した酸から解離した水素イオンを二次電量検出法で検出することにより、その対イオンである陰イオンを間接的に定量できるものである<sup>2)</sup>。

本報においてはこの測定原理により代表的な無機、有機陰イオンを対象に、これら陰イオンのクロマトグラム<sup>3)</sup>の溶出容量、陽イオン交換反応により生成する水素イオンと陰イオンの価数の関係、検量線、検出限界、再現性及び陽イオン交換カラムの温度、流量、圧力、理論段高さ (HETP) などについて基礎的検討を行った。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

液体クロマトグラフ、流動電量検出器、記録計、デジタルインテグレーターは既報<sup>1)</sup>と同様なものを用いた。

\* 電量検出型液体クロマトグラフィーに関する研究 (第2報)。前報は田中一彦, 石原 豊, 砂原広志, 三上栄一: 本誌, **23**, 380 (1974)

\*\* 名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町1-1

### 2.2 イオン交換樹脂

日立 2613 型強酸性陽イオン交換樹脂 (粒径  $17 \pm 2$  ミクロン, 架橋度 8%) を水素型として用いた。

### 2.3 試 薬

種々用いた陰イオンは、そのナトリウム、カリウム、アンモニウム水溶液で、貯蔵溶液は 10.0 mg/ml とし、適宜希釈して使用した。本実験に用いた試薬はすべて市販特級品である。

### 2.4 操 作

液体クロマトグラフに付設してあるサンプラーを用い、0.5 ml の試料液をカラム内に導入した。得られたクロマトグラムの溶出時間、面積は記録計、デジタルインテグレーターにより記録印字した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 陽イオン交換反応による水素イオンの生成

陽イオン交換反応による水素イオンの生成を確認するため、試料として塩酸、塩化カリウム、塩化アンモニウムをカラム内に導入した。その結果、Table 1 に示すように三者とも溶出容量、マイクロモルあたりのクロマトグラムのピーク面積は一致した。また、印加電圧とピーク面積の関係は、酢酸、硫酸ナトリウムを用いた場合でも一致した結果が得られ、Fig. 1 に示すように +0.45V

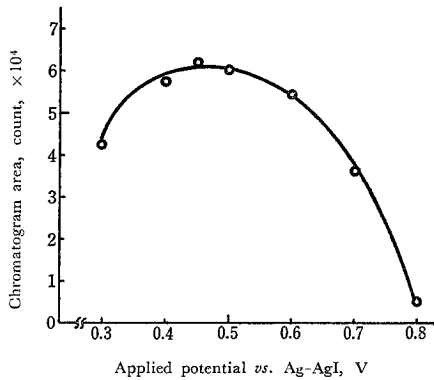


Fig. 1 The relation between chromatogram area and applied potential *vs.* Ag-AgI for the sulfate ion

Sample size : 0.5 ml; Sample concn. : 100  $\mu\text{g/ml}$ ;  
 Column : Hitachi 2613, hydrogen type cation exchange resin;  
 Electrode : Silver mesh (cathode), carbon cloth (anode);  
 Reaction soln. : Mixture of  $10^{-2}\text{M}$  *p*-quinone,  $10^{-3}\text{M}$  hydroquinone and  $10^{-3}\text{M}$  potassium chloride;  
 Electrolytic soln. : Mixture of 0.5M potassium iodide, 0.2 g/l sodium sulfite and  $10^{-3}\%$  triton X-100

Table 1 Peak area per micro mole of chloride ion in hydrochloric acid, potassium chloride and ammonium chloride solutions

Material†	Retention volume (ml)	Peak area (count/micro mole)	Ratio of area
HCl	12.5	55259	1.00
KCl	12.5	54052	0.98
NH <sub>4</sub> Cl	12.5	54820	0.99

† Sample concn. : 100  $\mu\text{g/ml}$  as chloride ion

*vs.* 銀-ヨウ化銀において最大感度を示し、水素イオンの生成していることを認めた。

### 3.2 水素型陽イオン交換カラムの特性

**3.2.1 溶離液流量とカラム圧の関係** 溶離液流量を 0.125 から 2.0 ml/min に増大させたところ、カラム圧は 1.7 から 21.0 kg/cm<sup>2</sup> に直線的に増大した。

**3.2.2 カラム圧と温度の関係** 溶離液流量を 1.0 ml/min とし、カラム温度を (2~80)°C まで変化させたところ、Fig. 2 に示すようにカラム圧は曲線的に減少した。

#### 3.2.3 カラム温度と陰イオンの溶出容量の関係

溶離液流量を 1.0 ml/min とし、100  $\mu\text{g/ml}$  の塩素イオン、炭酸イオンをカラム内に導入したところ、Fig. 2 に示すように溶出容量の変化は認められなかった。また、ピーク面積も同様に変化は認められなかった。

#### 3.2.4 溶離液流量と HETP の関係

100  $\mu\text{g/ml}$  の

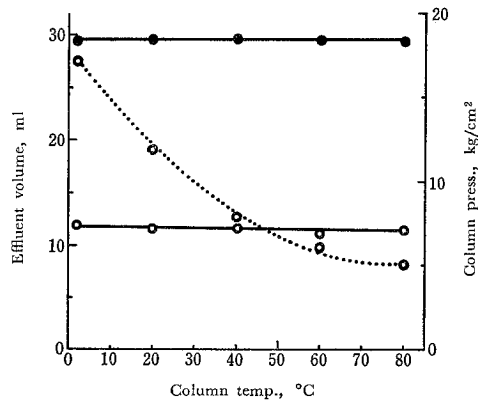


Fig. 2 Effects of column temperature on retention volume and column pressure

Column length : 9×500 mm; Particle size of resin : (17±2) micron; Flow rate of eluent : 1.0 ml/min;  
 —○— Chloride ion; —●— Carbonate ion; - - - Column pressure

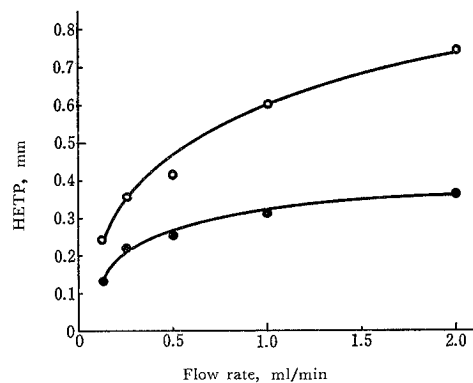


Fig. 3 The relations between the flow rate of eluent and HETP for the chloride and carbonate ion

Sample concn. : 100  $\mu\text{g/ml}$  as anion; Eluent : Water; Column temperature : 25°C; —○— Chloride ion; —●— Carbonate ion

塩素イオン、炭酸イオンを用い、カラム温度を 25°C とし、溶離液流量を 0.125 から 2.0 ml/min の間まで変化させたところ、Fig. 3 に示すように HETP は溶離液流量の少ないほど小さくなった。

### 3.3 各種陰イオンの溶出容量

各種陰イオン濃度、100  $\mu\text{g/ml}$  の試料につき、その溶出容量を Table 2 に示す。

Table 2 より明らかなようにイオン交換生成した酸が強酸である塩素、硝酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホ

Table 2 Retention volume for anions

Anions†	Retention volume (ml)	Anions†	Retention volume (ml)
F <sup>-</sup>	18.4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.8
Cl <sup>-</sup>	12.5	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	29.1
Br <sup>-</sup>	12.6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	14.2
I <sup>-</sup>	12.6	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	12.4
CN <sup>-</sup>	ND	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	12.4
SCN <sup>-</sup>	12.8	HCOO <sup>-</sup>	19.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.9	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	23.3
OH <sup>-</sup>	ND	DBS <sup>-</sup>	12.8
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	14.5	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13.0

ND: Not detected; DBS: Dodecylbenzenesulfonate; Sample concn.: 100 µg/ml; † Prepared with sodium or potassium salts

ン酸イオンなどは約 12.5 ml 程度に溶出し, その酸が弱酸であるシュウ酸, リン酸, 亜硫酸, フッ素, ギ酸, 酢酸, 炭酸イオンはそれより遅く溶出した. このことはこれらの酸の解離定数との関連性が考えられ, Fig. 4 に溶出容量と第 1 次解離定数 (pK<sub>1</sub>) との関係を示す. Fig. 4 の溶出容量はその酸の第 1 次解離定数と直線関係にあり, この関係を Harlow ら<sup>3)</sup>の結果より考察すると, イオン交換樹脂中の水素イオンとイオン交換生成した酸中の水素イオンとの分配に基づくイオン排除分配クロマトグラフィー<sup>4)</sup>であることが分かった.

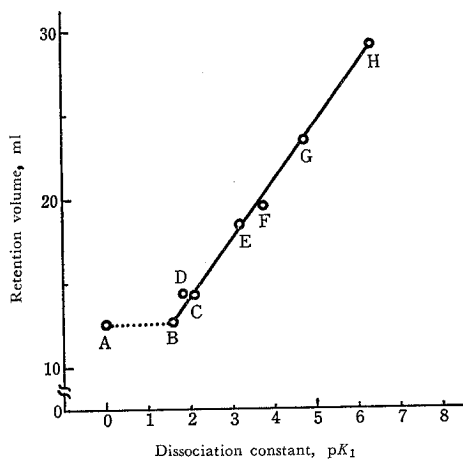


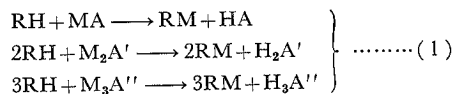
Fig. 4 The relation between retention volume and primary dissociation constant (pK<sub>1</sub>)

A: Strong acids, such as HCl, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DBS; B: H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; C: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; D: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; E: HF; F: HCOOH; G: CH<sub>3</sub>COOH; H: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### 3.4 陰イオンの価数と水素イオンの関係

式 (1) に示すように 1 価の陰イオンはイオン交換生成した酸の水素イオンとモル比は等しくなるが 2 価, 3

価の陰イオンでは 1 価の陰イオンに対して 2 倍, 3 倍の水素イオンが生成する.



ここに RH は水素型陽イオン交換樹脂, M は陽イオン, A, A', A'' は陰イオンを示す. 式 (1) の関係を検討するために代表的な 1 価, 2 価, 3 価の陰イオンについてのクロマトグラム面積を比較した. 結果は Table 3 に示すように 1 価の陰イオンの間にはクロマトグラム面積比の一致した値が得られた. 2 価の硫酸イオンでは 1 価の陰イオンに対して 2 倍の値が得られ, イオン交換反応が当量的に進行していることが分かった.

Table 3 Peak area per micro mole for various anions

Anion†	Salt	Peak area (count/micro mole)	Ratio of area
Cl <sup>-</sup>	KCl	54063	1.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	53441	0.99
DBS <sup>-</sup>	NaDBS	55226	1.02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109829	2.03
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54604	1.01
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	109748	2.03

† Sample concn.: 100 µg/ml as anion

しかしながら Table 3 より, 炭酸イオンでは 1 価の陰イオンに対して同じ値であり, リン酸イオンでは 2 倍の面積比が得られた. このことは, 炭酸イオンにおいてイオン交換生成した炭酸の 2 段階解離 (pK<sub>1</sub>: 6.5, pK<sub>2</sub>: 10.5) のうち pK<sub>1</sub> に相当する炭酸水素イオンとの解離における水素イオンが, リン酸イオンではリン酸の 3 段階解離 (pK<sub>1</sub>: 2.0, pK<sub>2</sub>: 6.7, pK<sub>3</sub>: 12.4) のうち pK<sub>1</sub> と pK<sub>2</sub> の解離における水素イオンが各々電量検出器によって検出されていると考え, Table 2 中のシアンイオン (シアン化水素酸, pK: 9.1) が検出されなかったという結果を考えると pK: 9.1 以上の解離定数を有する陰イオンの検出が困難であると考えた.

### 3.4 検量線

Fig. 5 に硫酸イオンの検量線を示す. (5~1000)µg/ml までは良好な直線性が認められ, 他の陰イオンについても同様に良好な直線性を得た.

### 3.5 検出限界

検出限界の定義は既報<sup>1)</sup>と同様に試料を導入していな

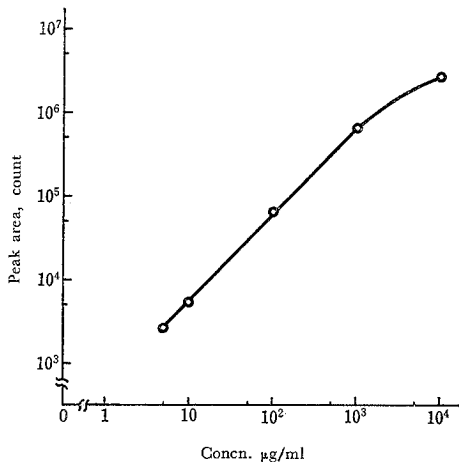


Fig. 5 Calibration curve for sulfate ion  
Sample size : 0.5 ml

い状態の溶離液の脈流によるベースラインの変動をノイズと考え、その3倍に相当するシグナルのカウント数とした。本法は水素イオンを検出することにより陰イオンを間接的に定量するため、陰イオンに対する水素イオンの質量比が大きいほど感度がよくなる。塩素イオンとドデシルベンゼンスルホン酸イオンでは質量比が約10倍異なるため、塩素イオンのほうが約10倍感度が高い。検出限界値は硫酸イオンにおいて0.14  $\mu\text{g/ml}$ であった。

### 3.6 再現性

100  $\mu\text{g/ml}$ の硫酸イオンの変動係数は0.69%であり、良好な再現性であることを認めた。

## 4 結 論

以上の結果、陰イオンはイオン交換生成した酸中の水素イオンを電量検出器で検出することにより間接的に定量することが可能であった。各種陰イオンの溶出容量はイオン交換生成した酸の第一次解離定数と相関性があり、イオン交換樹脂中の固定イオンとしての水素イオンと酸中の水素イオンとの分配によって分離が行われるイオン排除分配クロマトグラフィーとして解釈できた。

炭酸イオン、リン酸イオン、シアニオンのクロマトグラムの結果より、検出可能な水素イオンはその酸の解離定数に依存することが分かった。

検量線、検出限界、再現性などは良好で、実際試料への適用も可能と考えられる。

(1973年10月、日本化学会第29秋季年会液体クロマトグラフィー討論会及び1974年4月、日本化学会第30春季年会において発表)

## 文 献

- 1) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志, 三上栄一: 本誌, **23**, 380 (1974).
- 2) 柴田村治: “無機クロマトグラフ法とイオン交換分離”, 基礎分析化学講座 21 巻, p. 91 (1965), (共立出版).
- 3) G. A. Harlow, D. H. Morman: *Anal. Chem.*, **36**, 2438 (1964).
- 4) D. W. Simpson, R. M. Wheaton: *Chem. Eng. Progr.*, **50**, 45 (1954).

☆

**Liquid chromatography using flow coulometry for anions with a hydrogen type cation exchange resin.** Kazuhiko TANAKA, Yutaka ISHIHARA and Hiroshi SUNAHARA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

A method for indirect determination of anion was investigated by liquid chromatography using a hydrogen type cation exchange column {resin: Hitachi-2613,  $(17 \pm 2)$  micron; column:  $500 \times 9$  mm i. d.; eluent: water} and a flow coulometric detector. In order to determine indirectly the anion, the cation to be the counter ion of an anion was exchanged with hydrogen type cation exchange resin, and the hydrogen ion in column effluent reacted with *p*-quinone at the constant voltage of +0.45 V vs. Ag-AgI was determined by measuring coulomb in the reduction to hydroquinone. The retention volume ( $V_r$ ) of the anions to form the strong acids by ion-exchange, such as chloride, nitrate, sulfate and dodecylbenzenesulfonate ions was about 12.5 ml. The  $V_r$  of the anions in the case of weak acids showed lower values than that of the strong acids, as follows; 13.0 ml for oxalate ion, 14.2 ml for phosphate ion, 14.5 ml for sulfite ion, 18.4 ml for fluoride ion, 19.5 ml for formate ion, 23.3 ml for acetate ion and 29.1 ml for carbonate ion, respectively.

The linear relationship was obtained between the  $V_r$  of the anions and the primary dissociation constant ( $pK_1$ ) of the acids liberated by ion exchange. The eluting process was considered as a partition chromatography based on ion exclusion. The calibration curve for sulfate ion was obtained with good linearity for the range of 5 to 1000  $\mu\text{g/ml}$ , and the detection limit was 0.14  $\mu\text{g/ml}$ . The reproducibility on the chromatogram area of 100  $\mu\text{g/ml}$  sulfate ion was  $\pm 0.69\%$ .

(Received Sept. 24, 1974)

### Keywords

Cation exchange resin  
Flow coulometry  
Indirect determination of anions  
Liquid chromatography