

陰イオンの電量検出イオンクロマトグラフィーにおける 炭酸系溶離液バックグラウンドの電気化学的抑制

田中一彦[®]， 中島良三， 黒川利一*， 砂原広志**

(1987年9月9日受理)

炭酸系溶離液を用いるサプレス型イオンクロマトグラフィー (IC) において，溶離液中の炭酸によるバックグラウンド (BG) の増大に起因するウォーターディップの除去を目的として，pH 4.4 における強酸からの水素イオンと *p*-ベンゾキノンの間の定電位電解反応を利用した強酸の陰イオンに対して選択検出が可能な電量検出イオンクロマトグラフィーを開発した。本検出法は，分析対象となる陰イオンの酸の強さと，溶離液中の炭酸の強さに大きな差があることに着目して，炭酸からの水素イオンがほとんど解離していない pH，すなわち，pH 4.4 における定電位電解反応を利用したもので，強酸の陰イオンだけが選択的に検出できる。本法により，炭酸による溶離液 BG は低減し，ウォーターディップは除去できた。本法は，富栄養化成分の処理における工程水，すなわち，生物学的脱窒素及び晶析脱リン処理工程水中の硝酸及びリン酸イオンの定量に良好に応用できた。

1 緒 言

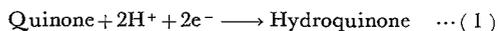
溶離液として炭酸塩を用いるサプレス型のイオンクロマトグラフィー (IC) においては，通常，導電率検出器 (COND) が使用されている。COND を用いるサプレス型 IC においては，溶離液中の炭酸によるバックグラウンド (BG) の上昇に基づくウォーターディップが出現する。このウォーターディップは，試料中の水及びその中に含まれる炭酸の濃度に支配されて再現性のない逆向きのピークを与えるもので，その近傍に出現するピークの陰イオンの定量結果に重大な影響を与えることが知られている。現在，これに関する解決法として，溶離液と試料の組成を同一にする方法，データ処理による方法などが知られているが，煩雑な操作や特別の装置を必要とするなど，完全とは言えない。そこで，著者らは，分析対象となる陰イオンの酸の強さと，溶離液中の炭酸の強さに大きな差があることに着目し，強酸だけが選択的に検出できる電量検出器 (FCD) を用いることによる陰イオンの IC 及びそれによるウォーターディップの除去法について検討した。

その結果，この FCD がウォーターディップの除去に有効であると同時に，本法が富栄養化成分の処理工程

の硝酸及びリン酸イオンの分離定量に対して良好に応用できることが分かったので，ここに報告する。

2 原 理

本研究で用いた FCD による陰イオン (酸) の検出法は，式(1)に基づく定電位電解反応を利用している¹⁾。



この反応は，反応電解液の pH が7になるまで進行し，その際移動した電気量 (電流) をクロマトグラムとして測定するものである。この場合，式(1)の反応を十分に右に進行させるために必要な電解セルに印加される電圧は，式(2)により示される。

$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{\text{quinone}}}{C_{\text{hydroquinone}}} - 0.059\text{pH} \quad \dots (2)$$

ここで， E_0 は pH 0 におけるキノヒドロンの酸化還元電位であり，ここで反応電解液として用いた Quinone と Hydroquinone の濃度 (C) の比を 10 と仮定すると，適正印加電圧の理論値 (E) は，pH 7 において 0.47 V vs. Ag-AgI となる²⁾³⁾。従って，酸からの水素イオンを検出するための FCD においてはこの印加電圧が常用されており⁴⁾⁻⁷⁾，Girard⁸⁾ はこの条件下での陰イオンの IC について報告しているが，この印加電圧では炭酸からの水素イオンでも十分に検出可能となるので，

* 工業技術院名古屋工業技術試験所：462 愛知県名古屋市中区平手町 1-1

** 広島大学工学部：724 広島県東広島市西条町下見

溶離液中の炭酸による BG の上昇及びそれによるウォーターディップが観察されている。そこで、本研究では炭酸がほとんど解離していない pH, すなわち, pH 4.4 (炭酸の 1% だけが解離している pH) 程度で式(1)の定電位電解反応を停止させるような印加電圧, すなわち, 式(2)を用いて, $0.62\text{ V vs. Ag-AgI}\{0.47\text{ V} + (0.059 \times 2.6)\text{ V} = 0.62\text{ V}\}$ を印加させると, pH 4.4 程度において水素イオンを解離しない炭酸は検出されないが, この pH においてほぼ完全に水素イオンを解離することのできる塩化物, リン酸, 硝酸, 硫酸のような強酸だけが FCD によって検出される。従って, ウォーターディップも除去できるものである。

3 実 験

3.1 装 置

IC 装置: Dionex 製 16 型を用いた。

FCD: 日立製 630 型を用いた。

記録計: 松下電器製 VP-6541A 型記録計を用いて FCD からの信号を記録し, クロマトグラムを得た。

3.2 カラム

分離カラム: Dionex 製 AS3 型陰イオン交換樹脂カラムを用いた。

溶離液除去カラム: Dionex 製溶離液除去カラム (水素型陽イオン交換樹脂) を用い, 必要に応じて 1 日 1 回 1 M 硫酸を用いて再生した。

3.3 溶離液

和光純薬工業製特級品の炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを用いて, 各々 3 mM 及び 2.4 mM の混合水溶液とし, 1.5 ml/min の溶離液流量とした。

4 結果及び考察

4.1 溶離液の BG レベルにおける FCD の印加電圧の影響

前述したように, FCD における最も重要な因子は印加電圧の選択である。そこで, IC における炭酸による BG レベルと印加電圧の関係について検討した。得られた結果は, Fig. 1 に示すように, 炭酸による BG レベルが印加電圧の増大と共に減少し, 0.62 V 付近でほぼ 0 となり, それ以上では逆向きの応答を示した。この電位は, 上述した印加電圧の理論値と良好に一致し, 炭酸が pH 4.4 において炭酸水素イオンと水素イオンにほとんど解離していないので, 炭酸が FCD によって検出されないことを示した。このように, 印加電圧の選択により炭酸の BG レベルの低減, すなわち, FCD によ

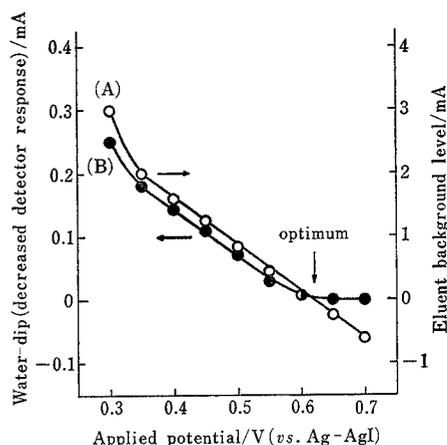


Fig. 1 Effect of applied potential on eluent background level and water-dip in suppressed ion chromatography (IC) with flow coulometric detector (FCD)

Eluent: 3 mM sodium carbonate/2.4 mM sodium bicarbonate (1.5 ml/min); Sample: water (0.5 ml); (A) eluent background level, (B) water-dip (decreased detector response)

り溶離液 BG が電気化学的に抑制できることが分かった。

4.2 ウォーターディップにおける印加電圧の影響

サブレス型 IC におけるウォーターディップの程度 (マイナスの FCD 応答) と印加電圧との関係 (Fig. 1) は, 前述したように, 炭酸による BG の増大が 0.62 V 以上では認められないので, ウォーターディップも観察されなかった。従って, 0.62 V が適当な印加電圧であることを認めた。

4.3 強酸及び弱酸の検出感度に及ぼす印加電圧の影響

強酸である塩酸と弱酸である炭酸の検出感度に及ぼす印加電圧の影響を検討するために, 溶離液除去カラムを分離カラムとして用いる水溶離液によるイオン排除型 IC について検討した。この分離においては, 塩酸と炭酸はイオン排除作用によって分離可能である⁹⁾。得られた結果を Fig. 2 に示す。炭酸の FCD 応答は, 前述した Fig. 1 の結果から予想されるように, 0.62 V 以上において観察されなかったが, 塩化物イオンのそれは, 0.47 V (pH 7 における定電位電解反応) で最大検出感度を示し, それ以上の印加電圧では減少した。しか

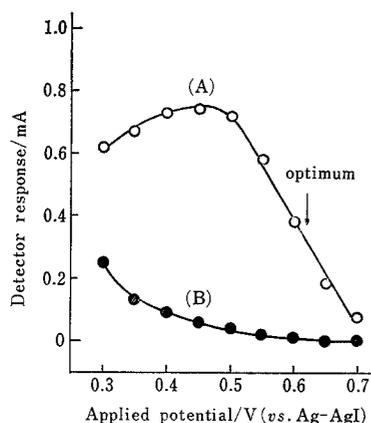


Fig. 2 Effect of applied potential on FCD responses of chloride and bicarbonate by IC-exclusion with FCD

Eluent: water; Sample: mixture of 50 ppm chloride and 100 ppm bicarbonate; (A) chloride, (B) bicarbonate

し、炭酸が検出されない 0.62 V においては、塩化物イオンの塩酸として検出感度は、0.47 V の印加電圧に比べ約半分程度となるが、塩酸のような強酸だけが FCD により選択的に検出できることを示した。以上の結果から、約 0.62 V の印加電圧が適正であることが分かった。Fig. 3 は、炭酸系溶離液による 4 種類の強酸の陰イオン（塩化物イオン、硝酸イオン、リン酸イオン及び硫酸イオン）の 0.45 V 及び 0.62 V の印加電圧における FCD による IC クロマトグラムの比較を示す。両者の IC クロマトグラムの比較から明らかなように、0.62 V の印加電圧における FCD によって得られたクロマトグラムはウォーターディップを生じないクロマトグラムであり、この条件下での FCD の有用性が明らかとなった。

4.4 検量線

0.5 ml 注入時における上述の強酸の陰イオンのピーク高さによる検量線は、すべてについて 10 から 100 ppm の範囲で良好な直線関係が得られた。

4.5 検出限界

上述の強酸性陰イオンのピーク高さによる検出限界は、 $S/N=2$ において、塩化物イオン: 0.03 ppm, 硝酸イオン: 0.07 ppm, リン酸イオン: 0.11 ppm 及び硫酸イオン: 0.10 ppm であった。

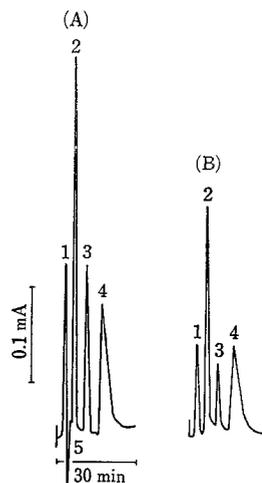


Fig. 3 Typical chromatograms of 4 anions by suppressed IC with FCD

Sample: mixture of 10 ppm chloride, 50 ppm nitrate, 30 ppm phosphate and 50 ppm sulfate; Eluent: 3 mM sodium carbonate/2.4 mM sodium bicarbonate; (A) FCD at 0.47 V (pH 7.0), (B) FCD at 0.62 V (pH 4.4); Peaks: (1) chloride, (2) nitrate, (3) phosphate, (4) sulfate, (5) water-dip

4.6 再現性

30 ppm リン酸イオンのクロマトグラムのピーク高さの再現性は、5 回の注入時において、相対標準偏差 2.4% であり、良好な結果であった。

4.7 実際試料への応用

水質汚濁成分の排水処理工程自動計測管理法に関する研究の一環として、窒素やリン分などの富栄養成分の処理工程、すなわち、生物学的脱窒素法、晶析脱リン法における工程水中の硝酸及びリン酸イオンの分離定量に本法を応用した。その結果、Fig. 4 に示すように、良好なクロマトグラムが両処理工程水ともに得られた。又、Table I に示すように、これらの定量結果は両処理工程とも適正に維持管理されていることが明らかとなり、本法が排水処理工程における計測管理法に適用できることが明らかとなった。

以上述べた結果に加えて、本法は、サプレッション型 IC におけるこう配溶離法の適用の可能性を示唆した。すなわち、本法によれば、炭酸系溶離液の濃度を順次増大させた場合でも溶離液 BG の増大が認められないので、こう配溶離法が適用可能と思われる。なお、これについては、次の機会に報告する予定である。

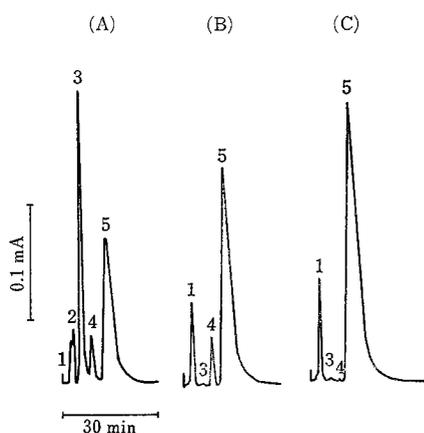


Fig. 4 Chromatograms of denitrification and dephosphorus process waters in food industry
Chromatograms: (A) raw water ($\times 5$ dil.), (B) denitrification process water ($\times 2$ dil.), (C) dephosphorus process water ($\times 2$ dil.); Peaks: (1) chloride, (2) nitrite, (3) nitrate, (4) phosphate, (5) sulfate

Table 1 Analytical results of nitrate and phosphate in denitrification and dephosphorus process waters in food industry

Sample	Concentration, ppm	
	NO ₃ -N	PO ₄ -P
Raw water	39.2	21.8
Denitrification process water	0.19	8.72
Dephosphorus process water	0.23	0.27

文 献

- 1) J. C. Abbott, J. W. Collat: *Anal. Chem.*, **35**, 859 (1963).
- 2) 高田芳矩, 有川喜次郎: 分析化学, **23**, 1522 (1974).
- 3) Y. Takata, G. Muto: *Anal. Chem.*, **45**, 1864 (1973).
- 4) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志, 三上栄一: 分析化学, **23**, 380 (1974).
- 5) 田中一彦, 石原 豊, 砂原広志: 分析化学, **24**, 235 (1975).
- 6) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara: *J.*

Chromatogr., **174**, 153 (1979).

7) 田中一彦: 分析化学, **30**, 358 (1981).

8) J. E. Girard: *Anal. Chem.*, **51**, 836 (1979).

☆

Electrochemical suppression of carbonate eluent background in coulometric detection-ion chromatography for anion determination. Kazuhiko TANAKA, Ryoza NAKASHIMA, Riichi KUROKAWA* and Hiroshi SUNAHARA** (*Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462; **Faculty of Engineering, Hiroshima University, Shitami, Saijo-cho, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 724)

The suppressed ion chromatography of anions for the electrochemical suppression of water-dip caused by H⁺ from carbonic acid in the eluent was investigated with coulometric detector, and applied to the determination of NO₃⁻ in biological denitrification process water and PO₄³⁻ in crystallization process water for phosphorus removal. The detection principle is based on the electrochemical reaction of the H⁺ of acid eluted from the suppressor column (H⁺-form) with *p*-benzoquinone at a constant applied potential. In the chromatograms of anions such as Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ obtained by the electrochemical reaction at pH 7 under the applied potential of 0.47 V vs. Ag-AgI, although a good chromatogram was obtained, the water-dip was observed due to the H⁺ from carbonic acid eluent. At pH 4.4, the dissociation of carbonic acid is only 1%, whereas that of the strong acid is almost complete. Therefore, the electrochemical reaction at pH 4.4 under the applied potential of 0.62 V was used to detect the strong acid only. By the proposed method, the water-dip could be removed, and reproducible chromatograms of anions were obtained (R.S.D.=2.4%). The linear calibration curves were obtained in the concentration range of 10 to 100 ppm for each anion. The detection limits ($S/N=2$) were 0.03 ppm for Cl⁻, 0.07 ppm for NO₃⁻, 0.11 ppm for PO₄³⁻ and 0.10 ppm for SO₄²⁻ using the injection volume of 0.5 ml. The method was applied to the determination of NO₃⁻ and PO₄³⁻ in several actual samples with satisfactory results.

(Received September 9, 1987)

Keyword phrases

suppressed anion chromatography; coulometric detector; carbonate/bicarbonate eluent; electrochemical eluent suppression; determination of strong acid anions in denitrification and dephosphorus process waters.