

技術報告

導電率増大陽イオン交換膜チューブを用いるアンモニウムイオンのイオン排除クロマトグラフィー

黒川利一，田中一彦[®]，中島良三，松井春夫^{*}

(1989年2月4日受理)

陽イオン交換反応を利用した導電率増大効果を用いる導電率検出イオン排除クロマトグラフィーによるアンモニウムイオンの簡便，迅速な高感度定量法を開発した。本法は，水溶離液を用いて，アンモニウムイオンを水酸化物型陰イオン交換樹脂分離カラムにより，水酸化アンモニウムとしてイオン排除分離後，陽イオン交換膜チューブと水酸化カリウム再生液により，強塩基の水酸化カリウムに変換後，その導電率を検出する方法に基づいている。本法は，分離カラムのみを用いる従来法に比べて約6倍の検出感度の増大，検量線の直線性の改善が得られる方法であり，活性汚泥法を用いる回分式の生物学的硝化-脱窒素処理工程水中のアンモニウムイオンの定量に良好に応用できた。

1 緒 言

著者らは既報¹⁾において，導電率増大カラムを用いるイオン排除クロマトグラフィー (IEC) によるアンモニウムイオンの高感度定量法について報告した。この方法は，水酸化物型のイオン交換樹脂分離カラムから溶出した水酸化アンモニウムを，陰及び陽イオン交換反応を利用した2本の導電率増大カラム (塩化物型及び水素型イオン交換樹脂) を用い塩化アンモニウムを経由して最終的に塩酸に変換後，導電率検出するものである。この方法により，アンモニウムイオンの検出感度は約11倍増大させることが可能になり，検量線の直線性も改善されたが，この方法においては，試料注入回数の増大に依存して変換カラムの再生操作が必要であり，又，導電率増大カラムの設置によるピークの広がりや測定時間の増大などの問題点があった²⁾³⁾。そこで，本研究では，上記の問題点の解決のためにアンモニウムイオンを水酸化アンモニウムとしてイオン排除分離後，上述の2本の導電率増大変換カラムの代わりに，連続再生操作が可能な一つの陽イオン交換膜チューブと種々の強塩基再生液を用いて水酸化アンモニウムを強塩基に変換後，導電率

検出する方法について検討したところ，良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2・1 装 置

液体クロマトグラフ：東ソー製 CCPM 型高速液体クロマトグラフを用いた。

検出器：東ソー製 CM-8000 型導電率検出器を用いた。

記録計：SIC 製クロマトコーダー 12 型を用いた。

2・2 イオン交換樹脂

分離カラム：東ソー製の水酸化物型イオン交換樹脂 (TSK-SAX, 5 μm) を同社製のガラスカラムに充てんした。

イオン交換膜チューブ：Dionex 製のサブレッサー型イオンクロマトグラフに使用される陽イオン交換ファイバーサブレッサー (P/N 037056) を用い，分離カラムと導電率検出器の間に設置した。

2・3 試 薬

溶離液：水を用いた (流量：1.0 ml/min)。

再生液：各々 20 mM の水酸化リチウム，水酸化ナトリウム，水酸化カリウム，塩化カリウム，硝酸カリウ

* 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

ム、硫酸カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を用いた(流量: 2.0 ml/min)。

2.4 操作

カラム内への試料注入に先立って、分離カラムと陽イオン交換膜チューブを十分にコンディショニングして安定なバックグラウンド信号の得られることを確認後、試料の 0.1 ml を分離カラム内に注入して、アンモニウムイオンと共存する陽イオンを各々対応する強塩基として導電率検出し、クロマトグラムを得た。

3 結果及び考察

3.1 導電率増大効果の比較

前述の 8 種類の再生液による導電率増大効果を検討するため、試料として 5 mM のカリウム及びアンモニウムイオン混合液を分離カラム内に注入し、陽イオン交換膜チューブの直後でモニターして得られたクロマトグラムの検出感度(ピーク面積)を各々比較した。その結果を Table 1 に示す。分離カラムのみの場合、カリウムイオンは水酸化カリウムとして、アンモニウムイオンは水酸化アンモニウムとしてそれぞれ導電率検出されるが、両者間の極限当量導電率に差がないにもかかわらず、弱塩基であるために水酸化アンモニウムの解離度が有限の濃度においては 1 以下になるためアンモニウムイオンの検出器応答は相対的に低く、強塩基であるため

に解離度が 1 である水酸化カリウムの検出器応答に対して 15% と低い値を示した。一方、本法により強塩基として導電率検出した場合、再生液として無機塩基が良好なアンモニウムイオンの検出感度の増大を示し、特に、最も大きな極限当量導電率を有する水酸化カリウムがそれらの内で相対的に最も高い検出感度を示した。しかし、カリウム塩再生液を用いてアンモニウムイオンを水酸化カリウムとして溶出させた場合、カリウムイオンの対イオン(陰イオン)の違いによるイオン交換効率の低下と思われる影響により、水酸化カリウム再生液に比べいづれも検出感度がいくぶん低下した。又、有機強塩基の再生液では、それらの疎水の性質によるイオン交換膜への吸着によるイオン交換効率の低下と思われる影響により、それらの極限当量導電率から予想された値より相対的に低い検出感度を示した。以上の結果は、陽イオン交換膜チューブと無機塩基再生液を用いることにより、水酸化アンモニウムが陽イオン交換により強塩基に効率よく変換され、高感度に導電率検出できることを示したが、以下の実験では相対的に最も高い検出感度を示した水酸化カリウム再生液を用い、アンモニウムイオンを含むすべての陽イオンを水酸化カリウムに変換後、導電率検出することとした。

Fig. 1 は本法による効果を示すもので、分離カラムだけによるクロマトグラム(Fig. 1A)は、カリウム及びアンモニウムイオンはイオン排除による良好な分離を示したが、前述のようにアンモニウムイオンはその弱塩基

Table 1 Comparison of conductivity enhancement effect of potassium and ammonium ions with various organic and inorganic compounds as regenerant

Regenerant	Produced base	Relative detection sensitivity/($\mu\text{V s}/\text{mM}$)		Limiting equivalent conductivity of produced base ($\text{S cm}^2/\text{eq.}$)
		K^+	NH_4^+	
None ^{a)}	$\text{KOH}, \text{NH}_4\text{OH}$	1.00 ^{b)}	0.15	271(KOH), 271(NH_4OH)
LiOH	LiOH	0.89	0.90	237
NaOH	NaOH	0.90	0.91	248
KOH	KOH	0.98	0.99	271
KCl	KOH	0.96	0.97	271
KNO_3	KOH	0.92	0.93	271
K_2SO_4	KOH	0.94	0.91	271
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	0.85	0.87	239
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NOH}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NOH}$	0.61	0.59	216

a) separating column alone; b) peak area : 11501 $\mu\text{V s}$ (1150.1 $\mu\text{S s}$). Chromatographic conditions — Separating column : OH^- -form anion-exchange resin (TSK-SAX, 5 μm , 30 cm \times 10 mm i.d.); Cation-exchange membrane : Dionex anion fiber suppressor (P/N 037056); Eluent : water (1 ml/min); Column temp. : 30°C; Injection volume : 0.1 ml; Sample concn. : 5.0 mM each; Regenerant concn. : 20 mM each (2.0 ml/min)

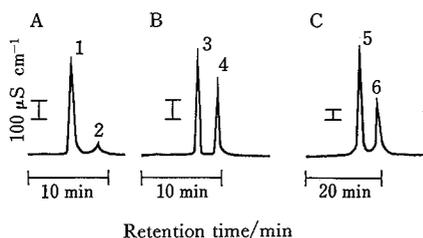


Fig. 1 Comparison of ion-exclusion chromatograms of potassium and ammonium ions with and without cation-exchange membrane reactor to enhance conductivity

Peaks : (1) K⁺ (KOH), (2) NH₄⁺ (NH₄OH), (3) K⁺ (KOH), (4) NH₄⁺ (KOH), (5) K⁺ (HCl), (6) NH₄⁺ (HCl). (A) separating column alone; (B) (A) + cation-exchange membrane reactor (the present method); (C) (A) + two conductivity enhancement columns (the previous method¹⁾). Regenerant : 20 mM potassium hydroxide. The other chromatographic conditions are the same as in Table 1.

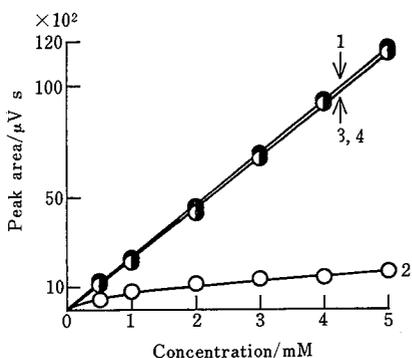


Fig. 2 Comparison of calibration curves for potassium and ammonium ions with and without cation-exchange membrane reactor

(1) K⁺ (no conductivity enhancement method); (2) NH₄⁺ (no conductivity enhancement method); (3) K⁺ (present method); (4) NH₄⁺ (present method). The other chromatographic conditions are the same as in Table 1.

の性質のため、かなり低い検出器応答を示している。しかし、カリウム型陽イオン交換膜チューブによるアンモニウムイオンのクロマトグラム (Fig. 1B) では、アンモニウムイオンが強電解質成分である水酸化カリウムに変換されているので、検出感度の増大 (6.2 倍) が認められ、カリウムイオン (水酸化カリウム) とほぼ同等な検出感度 (イオン交換効率=98~100%) を示した。又、比較のために、既報¹⁾で述べた 2 本の変換カラムを用い

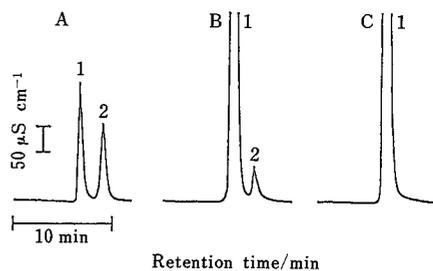


Fig. 3 Ion-exclusion chromatograms of ammonium ion in biological nitrification-denitrification process waters

Peaks : (1) Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺, (2) NH₄⁺; (A) raw water (50-fold dil., NH₄⁺ concn. : 30.4 mM × 50), (B) nitrification process water (NH₄⁺ concn. : 3.0 mM); (C) denitrification process water (NH₄⁺ concn. : N. D.). The other chromatographic conditions are the same as in Table 1.

る導電率増大法によるクロマトグラムを Fig. 1C に示す。両者のクロマトグラムの比較から明らかなように、カリウムイオンとアンモニウムイオンのピーク間の分離度は 1.6 から 3.3 に増大し、分離時間も 19.0 min から 9.6 min に短縮でき、本法の有用性が明らかとなった。

3・2 検量線

Fig. 2 に示すように、水酸化アンモニウムとしてモニターしたアンモニウムイオンの検量線は、高濃度領域における解離度の低下により非直線性を示したが⁴⁾⁻⁶⁾、水酸化カリウムとしてモニターしたそれはすべての濃度領域において完全解離しているため良好な直線性を示した。なお、アンモニウムイオンはカリウムイオンとほぼ同等の傾きを示し、陽イオン交換反応が定量的に進行していることを示した。

3・3 検出限界

水酸化カリウムとしてモニターしたアンモニウムイオンの検出限界は、S/N=2 において 6.6 μM であり、この方法が高感度な方法であることを認めた。

3・4 再現性

5 mM アンモニウムイオンのクロマトグラムピーク面積の繰り返し再現性は、相対標準偏差として 1.17% (n=9) であり、良好な再現性の得られる方法であることを認めた。

3・5 実際試料への応用

本法を活性汚泥を用いる回分式の生物学硝化-脱窒素処理法における工程水⁷⁾⁻⁹⁾(原水, 硝化工程水, 脱窒素工程水)中のアンモニウムイオンの定量に応用した。

Fig. 3 はメンブランフィルター (0.45 μm) で濾過後の実際試料のクロマトグラムを示す。本法の適用結果は, 1520 mM (30.4 mM \times 50) のアンモニウムイオンを含む原水 (Fig. 3A) が, 生物学的酸化反応 (硝化反応) の進行と共に NO_3^- に酸化され (Fig. 3B), 最終的には処理水 (脱窒素工程水) 中のアンモニウムイオンが認められず (Fig. 3C), ほぼ完全に処理されていることを示した。この様に, 本法を用いて, 各処理工程水中のアンモニウムイオンの分解過程を把握することは, アンモニウムイオンの排水処理工程の適正管理法の確立につながるものである。すなわち, 本法の適用により得られたアンモニウムイオンの分解過程の結果と, 排水処理工程の自動制御を可能にするための制御パラメーターとしての pH, 溶存酸素濃度, 酸化還元電位などとの関連性を明確化することにより, これらを用いて回分式活性汚泥処理工程の適正な維持管理のための最適条件を見出すことが可能となった⁸⁾⁹⁾

以上のように, 本法は分離カラムだけを用いる従来法⁵⁾に比べ連続測定が可能であるばかりでなく, 検出感度の増大, 検量線の直線性の改善が得られる方法である。又, 既報¹⁾で述べた分離カラムと変換カラムを用いる従来法に比べ変換カラムの再生操作を必要とせず, 分離能の増大及び分離時間の短縮などが得られる方法であり, 排水処理工程自動計測管理法における, 簡便, 迅速なアンモニウムイオンの自動計測法としての本法の有用性が明らかとなった。

文 献

- 1) 田中一彦, 黒川利一, 中島良三, J. S. Fritz: 分析化学, **37**, 99 (1988).
- 2) K. Tanaka, J. S. Fritz: *Anal. Chem.*, **59**, 708 (1987).
- 3) 及川紀久雄, 鈴木義仁, 砂原広志, 田中一彦, 二本安之, 本間春男, 松下 駿, 武藤義一, 村野健

太郎: “イオンクロマトグラフィー”, 日本分析化学会編, p. 64 (1988), (共立出版).

- 4) 田中一彦, 石塚紀夫: 水処理技術, **21**, 1003, (1980).
- 5) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara: *J. Chromatogr.*, **177**, 21 (1979).
- 6) 田中一彦: “イオンクロマトグラフィー”, 武藤義一, 及川紀久雄編, p. 78 (1983), (講談社).
- 7) 田中一彦, 黒川利一, 中島良三, 砂原広志: 分析化学, **37**, 72 (1988).
- 8) 黒川利一, 田中一彦, 中島良三, 石原 豊, 中嶋邦雄, 古川正道: 水処理技術, **29**, 669 (1988).
- 9) 田中一彦, 黒川利一, 中島良三: 分析化学, **37**, 187 (1988).

☆

Ion-exclusion chromatography of ammonium ion with enhanced conductivity detection using cation-exchange membrane. Riichi KUROKAWA, Kazuhiko TANAKA, Ryoza NAKASHIMA and Haruo MATSUI (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hiratecho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462)

A simple, fast, selective and sensitive method for the determination of ammonium ion in water by ion-exclusion chromatography (IEC) with an anion-exchange resin in the hydroxide-form, followed with a cation-exchange membrane reactor in the potassium-form was developed and applied to the determination of ammonium ion in water of a batchwise activated sludge process for removal of nitrogen. The cation-exchange membrane reactor enhanced the conductivity of ammonium ion in the effluent of the IEC separation by 6-fold by converting ammonium hydroxide to potassium hydroxide by cation-exchange reaction with potassium hydroxide as a regenerant. The calibration graph was linear over the concentration range 0.5 to 5 mM. The method could be applicable to the determination of ammonium ion in some actual samples with satisfactory result.

(Received February 4, 1989)

Keyword phrases

ion-exclusion chromatography; cation-exchange membrane with hollow fiber; enhancement of conductivity detection; ammonium ion in biological nitrification-denitrification process water.