

イオンクロマトグラフと環境測定

後藤 良三

東亜ディーケーケー(株) 営業企画部営業企画課

1. はじめに

イオンクロマトグラフィーは、環境中の無機イオンの分析のために開発され、1975年にSmallらによって発表された。発表後、まもなく日本に輸入され、国内での販売が開始された。ほぼ同じ頃に国内でも開発され、数社がこの市場に参入した。

イオンクロマトグラフィーは液体クロマトグラフィー (LC) の一種であり、無機イオンを対象にしたクロマトグラフィーといえる。

当初の特徴として、分離にはイオン交換樹脂を使用し、溶出には塩の水溶液を使用している (溶離液)。また、検出は電気伝導率計を使用していた。データを安定して取るために、サプレッサーという機構を使用し、ベース信号の大きさの低減と各イオンによる信号の増幅を特徴としていた。その後、サプレッサーを使用しないものや、検出器に吸光光度計や電気化学検出器を使用したものなど、様々な方法が生まれ、今日にいたっている。イオンクロマトグラフィーは分離分析の特長を生かし、一回の注入でいくつかのイオンの同時測定が出来ることや妨害物質が分離されて妨害となくにくいなどの点から、環境分析を中心に多くの標準法 (JIS など) に取り上げられてきた。例えば、JIS K 0102 (工場排水分析方法) や上水試験法など、環境規制に絡むものも多く、広範囲なユーザーに使用されている。

2. 原理

イオンクロマトグラフィーの基本は分離を行うイオン交換カラム、検出器、試料を注入する部分、試料の成分を輸送しながら、分離を行う溶離液とそれを送る送液ポンプから構成されている (図1)。無機陰イオンの分析を例に挙げて説明する。一般には、溶離液にXY塩溶液 (X:陽イオン、Y:陰イオン) を、

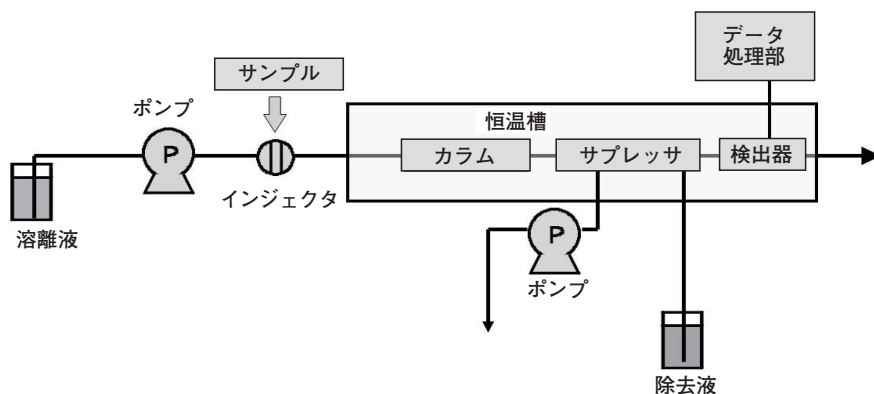


図1 イオンクロマトグラフの構成例

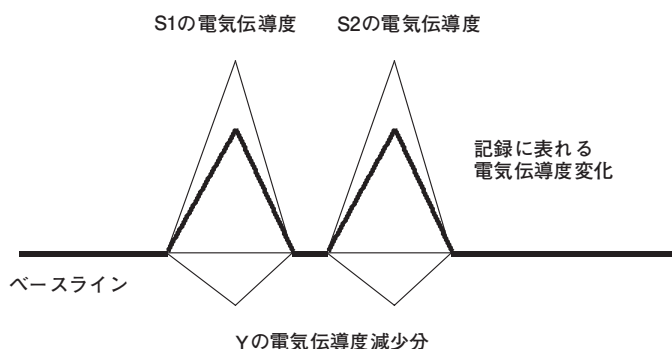


図2 クロマトグラム

また、分離のためのカラムに陰イオン交換カラムを使用する。試料は水溶液であるために対象陰イオンS1,S2・・・は試料中の陽イオンQと対をなして存在している。溶離液が定常的に流れており、イオン交換カラム表面はY⁻となっている。この状態で試料を注入すると、流れの中で一時的にイオンは増えるが、陽イオンや非イオン性物質、水などはカラムを素通りしてしまうのに対し、陰イオンは各イオン交換能の違いによってカラム内で吸脱着を繰り返す、徐々に分離して流出する。吸脱着に伴うイオンの総量は変わらないため、溶離液の陰イオンY⁻と試料中の陰イオンS1,S2・・・の当量電気伝導度の差だけ信号となって現れる (図2)。その時の伝導度は次の式で表される。

$$E_T = (\lambda_X + \lambda_Y) C_T + (\lambda_S - \lambda_Y) C_S$$

E_T : ベースの電気伝導度

$\lambda_X, \lambda_Y, \lambda_S$: X, Y, S イオンの当量電気伝導度

C_T : 溶離液濃度 C_S : 対象イオン濃度

信号はピーク状となるが、ピークトップの時間（溶出時間、Retention Time）はカラムと溶離液の条件が決まれば、イオン毎に一定となる。また、ピークの大きさは対象イオンの濃度に依存する。あらかじめ既知濃度の標準液でこれらを確認しておけば、イオンの定性・定量が可能となる。

3. サプレッサーの効果

イオンクロマトグラフィーではサプレッサーがしばしば使用される。サプレッサーは検出のための付加装置の一種である。陰イオン分析の場合で説明する。サプレッサー法では溶離液に水酸化カリウムなどのアルカリ溶液が使用される。サプレッサー内では陽イオン交換が行われ、溶離液中のカリウムイオンは水素イオンと交換される。この時の対イオンは水酸イオンであり、水素イオンと結合して水となる。このため、ベースとなる電気伝導度は非常に低くなり、ノイズなどの低減が図られる。一方、試料中の塩化物イオンや硝酸イオンなどは強酸のためにイオン化しており、対イオンがカリウムイオンから水素イオンに変わることとなる。水素イオンの当量電気伝導度は他のイオンと比べると5～10倍大きく、ピーク信号を増幅することとなる。このために高感度化が実現できる。

4. おわりに

今回は簡単にキー部分のみを説明した。詳細はたくさんの方の成書が出ており、そちらを参照していただきたい。イオンクロマトグラフィーは環境関連では非常に多くのところで活躍をしている。河川や湖沼のイオン分析をはじめ、酸性雨や煙道ガス中の成分分析、土壌中のハロゲン等の元素分析など多くの分野で活用されている。対象項目も無機陰イオンやアルカリ金属などの他に有機酸類など広がりつつ有り、今後ますます活用の拡大が期待される。

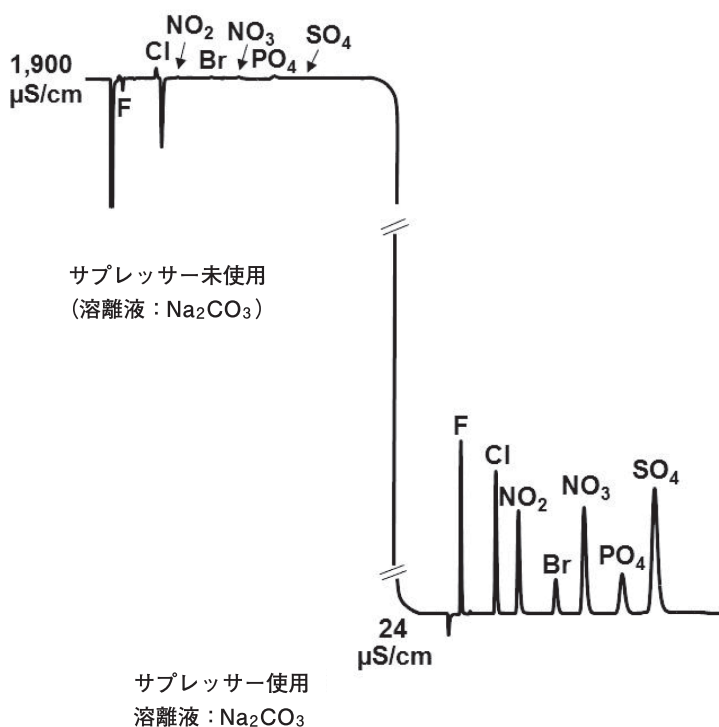


図3 サプレッサーの効果

表1 イオンクロマトグラフィーを使用した主な公定分析

制定/改正年	公定分析法 (機関)	規格番号	試料区分
1987	大気汚染物質測定法指針 (環境庁)	-	大気
1995	超純水中の陰イオン	JIS K 0556	水
1998	工業用水試験方法	JIS K 0101	水
1998	用水・排水の分析に用いる水	JIS K 0557	水
1999	坑水廃水試験方法	JIS M 0202	水
2000	排ガス中の窒素酸化物分析方法	JIS K 0104	大気
2001	イオンクロマトグラフ分析通則	JIS K 0127	一般
2002	排ガス中の塩化水素分析方法	JIS K 0107	大気
2002	超純水中の金属元素	JIS K 0553	水
2004	排ガス中のアンモニア分析方法	JIS K 0099	大気
2005	衛生試験方法注解	-	大気/水
2005	排ガス中の硫黄酸化物分析方法	JIS K 0103	大気
2005	上水試験方法	-	水
2005	ボイラの給水及びボイラ水-試験方法	JIS B 8224	水
2008	工場排水試験方法	JIS K 0102	水
2010	排ガス中の塩素分析方法	JIS K 0106	大気