SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. L521

高速液体クロマトグラフィー

イオンクロマトグラフ（ノンサプレッサ方式）による工場排水中の NH_4^+ の定量

めっき液やめっき工場の排水には、ナトリウムやアンモニウム等の複数のイオンが含まれており、こうしたイオン種の定量においては、イオンクロマトグラフが用いられています。

イオンクロマトグラフでは、イオンだけを選択的に検出する電気伝導度検出器を用いますが、溶離液がイオンを含み、バックグラウンドが高くなることから、カラムと検出器の間に溶離液をイオン交換によって純水に交換するサプレッサが用いられる場合があります。

しかし、サプレッサを用いた場合、アンモニウムイオンの濃度が高くなるにつれて電気伝導度のレスポンスが低下し、検量線の直線性が悪くなるため、最低でも 6 点の検量点が必要となります。

これに対し、サプレッサを用いないノンサプレッサ方式では、溶離液は酸性で組成が変化しないため、検量線は直線となり、少ない検量点でも正確に定量ができます。

ここでは、サプレッサ方式とノンサプレッサ方式を用いて作成した検量線を比較するとともに、工場排水に含まれる陽イオンをノンサプレッサ方式により測定した例をご紹介します。

Y. Oka

■サプレッサ方式とノンサプレッサ方式

図 1 にサプレッサ方式によるアンモニウムイオンの検量線を、図 2 にノンサプレッサ方式によるアンモニウムイオンの検量線を 0.5～20 mg/L の濃度範囲で示します。分析条件はいずれも表 1 の通り同じですが、図 1 のサプレッサ方式の検量線は曲線になっているのに対し、図 2 のノンサプレッサ方式では良好な直線性が得られていることがわかります。

これは、サプレッサを使用することにより、溶離液が純水に変化して pH 緩衝能がなくなり、アンモニウムイオンの濃度が高くなるにつれて電気伝導度検出器に流れ込む溶離液の pH が上昇し、解離（イオン化）が抑制されるためです。すなわち、以下の式で表される平衡関係が左辺に偏るということになります。

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

このため、アンモニウムイオンの濃度が高くなるにつれて電気伝導度のレスポンスが低下し、結果的に検量線は曲線になります。

これに対し、サプレッサを用いないノンサプレッサ方式では、溶離液中のイオン濃度が変化しないため、検量線は常に直線となります。

正確に検量線が作成できれば、サプレッサを用いた場合も、用いない場合も、同程度の定量値が得られますが、ノンサプレッサ方式の方が、検量線を直線で近似できるため、より少ない検量点でも正確に定量できるという点で扱いやすいと言えます。

また、サプレッサは使用により性能が徐々に低下していくため、定期的な交換が必要になりますが、ノンサプレッサ方式ではそうした交換の必要がないので、ランニングコストの面でも優れていると言えます。

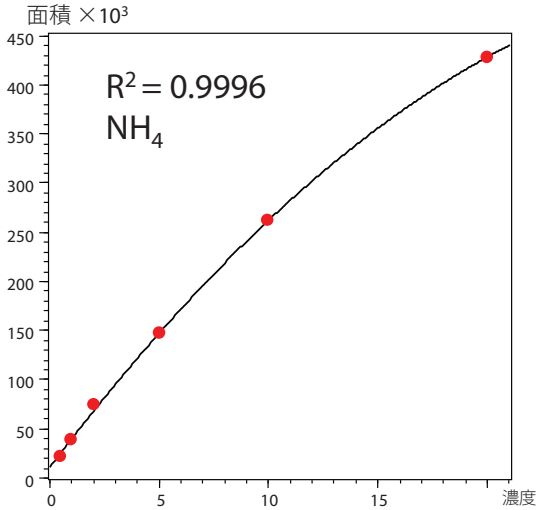

図 1　サプレッサ方式による NH_4 の検量線（二次近似）

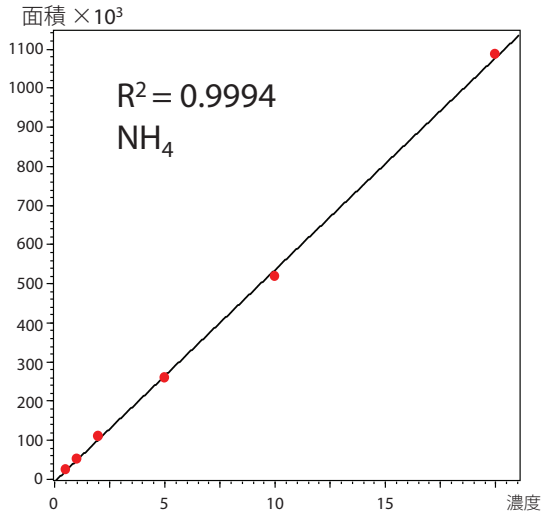

図 2　ノンサプレッサ方式による NH_4 の検量線（一次近似）

表 1　分析条件

Column	: Shim-pack IC-C4 (150 mmL. × 4.6 mm I.D.)
Mobile phase	: 3 mmol/L methanesulfonic acid
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temp.	: 40 ℃
Detection	: Electro conductivity detector (CDD-10Avp)
Injection vol.	: 50 μL

■工場排水の分析

工場排水は、孔径 0.2 μm のイオンクロマト専用のメンブランフィルターでろ過し、ノンサプレッサ方式のイオンクラマトグラフで分析しました。

表 2 に分析条件を示します。ナトリウムイオンとアンモニウムイオンとが十分に分離されるよう、溶離液に 2 mmol/L の 18-クラウン-6 を添加しています。

表 3 に陽イオン種の定量結果を、図 3 に、クロマトグラムを示します。ナトリウムイオンがアンモニウムイオンに比べて多量に含まれているようなサンプルであっても良好に分離でき、かつ、直線性の高い検量線により、正確に定量することができます。

表 2　分析条件

Column	: Shim-pack IC-C4 (150 mmL. × 4.6 mm I.D.)
Mobile phase	: 3 mmol/L methanesulfonic acid 2 mmol/L 18-crown-6
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temp.	: 40 ℃
Detection	: Electro conductivity detector (CDD-10Avp)
Injection vol.	: 50 μL

表 3　定量結果

No.	Ion	:	Quantitative value (mg/L)
1	Na	:	85.9
2	NH_4	:	4.2
3	K	:	3.8
4	Mg	:	2.5
5	Ca	:	18.9

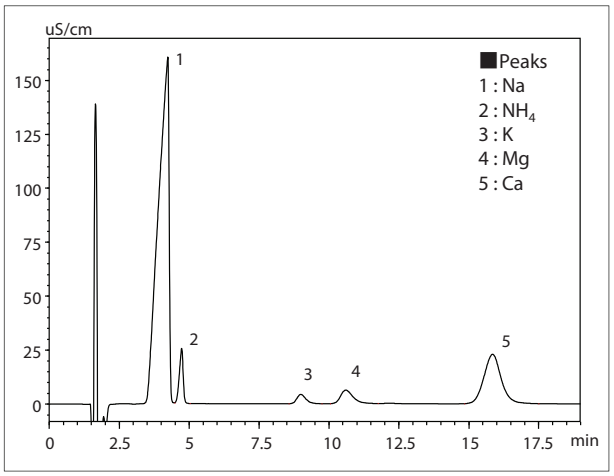

図 3　工場排水のクロマトグラム

■アンモニウムイオンの分離

工場排水等の分析では、高濃度のナトリウムイオンが含まれているのに対し、アンモニウムイオンはごく微量であり、これらの溶出時間は近接していることから、アンモニウムイオンの定量が妨害されることが懸念されます。

そこで、溶離液にアンモニウムイオンやカリウムイオンと包接作用を持つ 18-クラウン-6 を加えることにより、分離を改善する手法が用いられます。

クラウン化合物は、C、H、O から成る中空リング状の物質で、内面に集まった酸素によって特定の陽イオンを包接する効果があり、固定相との相互作用が強いため、特定の陽イオンの保持を選択的に強めることができます。

一方、18-クラウン-6 の添加により、カリウムイオンの保持時間はアンモニウムイオン以上に激しく変化するため、加えるクラウン化合物の添加量や温度によって分離を調節することが必要です。図 4 に 18-クラウン-6 の添加量と溶出挙動の変化を表すイメージ図を、図 5 に 18-クラウン-6 の添加量と保持時間のプロットを示します。

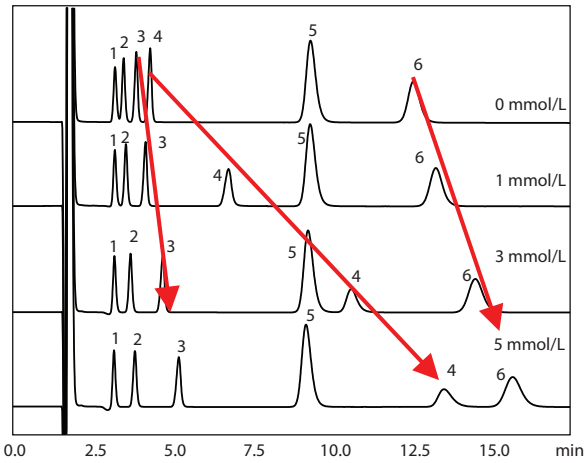

図 4　18-クラウン-6 の添加量と溶出挙動の変化
（1：Li、2：Na、3：NH_4、4：K、5：Mg、6：Ca
溶離液：3 mmol しゅう酸 0〜5 mmol 18-クラウン-6）
サプレッサ方式とノンサプレッサ方式

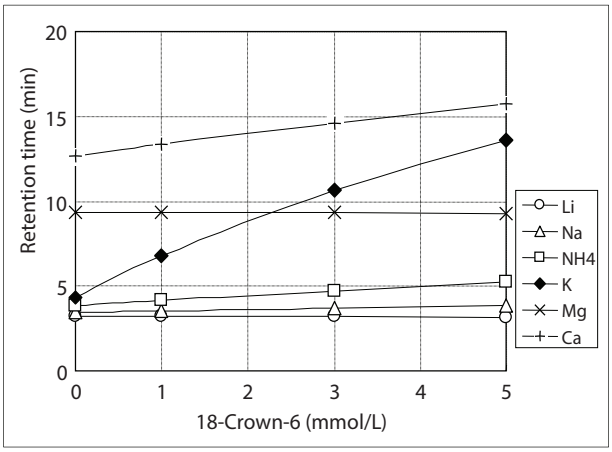

図 5　18-クラウン-6 の添加量と保持時間の変化
（溶離液：3 mmol しゅう酸 0〜5 mmol 18-クラウン-6）

参考文献：イオンクロマトグラフィーQ & A　p.60、74　島津製作所　2014

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
初版発行：2017 年 6 月
島津コールセンター　0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。