

イオンクロマトグラフデュアル流路システム による陰イオン・陽イオンの同時分析

田邊 彩乃、山本 洋子

ユーザーベネフィット

- ◆ 同一試料に含まれる陰イオン、陽イオンの同時分析ができます。
- ◆ 陰イオンと陽イオンの分析結果が同一ファイル内に格納されるため、トレーサビリティを確保できます。
- ◆ ループ計量方式により注入を行うため、再現性に優れ、クロスコンタミネーションを防ぎます。

はじめに

1台のイオンクロマトグラフで陰イオンと陽イオン両方の分析を行う場合、分析条件の変更が必要となります。移動相切り換えに伴う流路洗浄やカラム交換などを変更のたびにを行うことになり、分析結果に表れない時間や手間がかかります。

イオンクロマトグラフデュアル流路システムは、陰イオンと陽イオンの同時分析が可能なシステムです。陰イオンはサブレッサ方式とノンサブレッサ方式を選択でき、サブレッサ方式の場合はUV-VIS検出器の使用も可能です。

ここでは陰イオン分析に電気透析型サブレッサシステム HIC-ESPとUV-VIS検出器、陽イオン分析にノンサブレッサシステムを組み合わせたシステムによる分析例をご紹介します。

■ 流路図

本システムの流路図を図1に示します。陰イオン分析流路と陽イオン分析流路のそれぞれのサンプルループを一度の試料注入で満たし、バルブ自動切替によって両方の流路に同時に試料が注入されて分析がスタートします。陰イオンと陽イオンの分析結果は同じデータファイルに格納されるため、データ管理やレポート作成が容易となり、トレーサビリティも確保することができます。

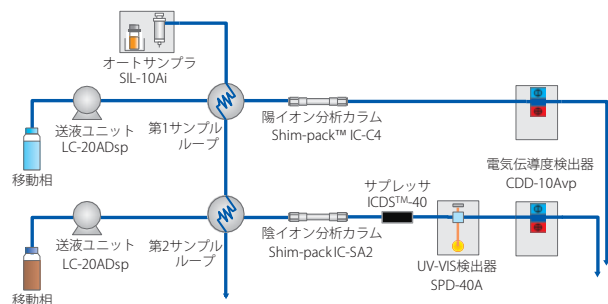


図1 HIC-ESP/NS イオンクロマトグラフデュアル流路システムの流路図

■ 標準溶液の分析

陰イオン分析用カラムはShim-pack IC-SA2を、陽イオン分析用カラムはShim-pack IC-C4を用いました。表1に分析条件を示します。移動相組成と流速は分析目的に応じて変更が可能です。両方の流路でカラムオープンが共用しているため、温度条件を合わせる必要があります。また、本システムは2つのサンプルループ内を試料で満たすため注入量を1600 μ Lに設定しますが、実際にカラムに導入される量はサンプルループの容量分（今回は各50 μ L）となります。陰イオン標準7成分の濃度を表2に、その分析結果を図2に示し、陽イオン標準6成分の濃度を表3に、その分析結果を図3に示します。1回の分析で3つのクロマトグラムが得られ、各標準溶液に含まれる対イオンも確認することができます。

表1 分析条件

Anion	
Column	: Shim-pack IC-SA2 (250 mm \times 4.0 mm I.D., 9 μ m) ^{*1} : Shim-pack IC-SA2(G) (10 mm \times 4.6 mm I.D., 9 μ m) ^{*2}
Mobile Phase	: 12 mmol/L sodium hydrogen carbonate, 0.6 mmol/L sodium carbonate
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Cation	
Column	: Shim-pack IC-C4 (150 mm \times 4.6 mm I.D., 7 μ m) ^{*3} : Shim-pack IC-GC4 (10 mm \times 4.6 mm I.D., 7 μ m) ^{*4}
Mobile Phase	: 2.5 mmol/L oxalic acid
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 40 $^{\circ}$ C
Injection Vol.	: 50 μ L ea. (Setting: 1600 μ L)
Vial	: Shimadzu Vial, LC, 4 mL, Polypropylene ^{*5}
Detection	: Conductivity, UV-VIS (210 nm)

*1 P/N: 228-38983-91, *2 P/N: 228-38983-92, *3 P/N: 228-41616-91
*4 P/N: 228-59900-91, *5 P/N: 228-31537-91

表2 陰イオン標準7成分の濃度

F ⁻	ふっ化物イオン	0.025 mg/L
Cl ⁻	塩化物イオン	0.025 mg/L
NO ₂ ⁻	亜硝酸イオン	0.1 mg/L
Br ⁻	臭化物イオン	0.1 mg/L
NO ₃ ⁻	硝酸イオン	0.1 mg/L
PO ₄ ³⁻	りん酸イオン	0.25 mg/L
SO ₄ ²⁻	硫酸イオン	0.1 mg/L

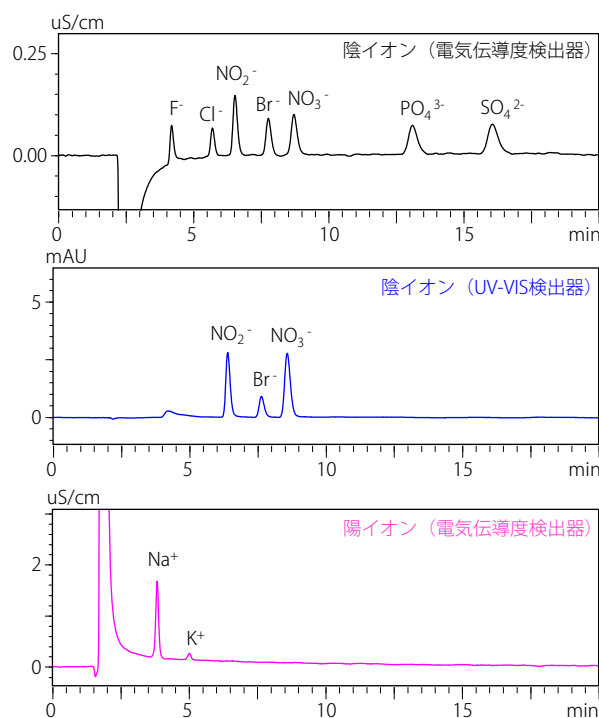


図2 陰イオン標準7成分の分析結果

表3 陽イオン標準6成分の濃度

Li ⁺	リチウムイオン	0.01 mg/L
Na ⁺	ナトリウムイオン	0.04 mg/L
NH ₄ ⁺	アンモニウムイオン	0.04 mg/L
K ⁺	カリウムイオン	0.1 mg/L
Mg ²⁺	マグネシウムイオン	0.1 mg/L
Ca ²⁺	カルシウムイオン	0.1 mg/L

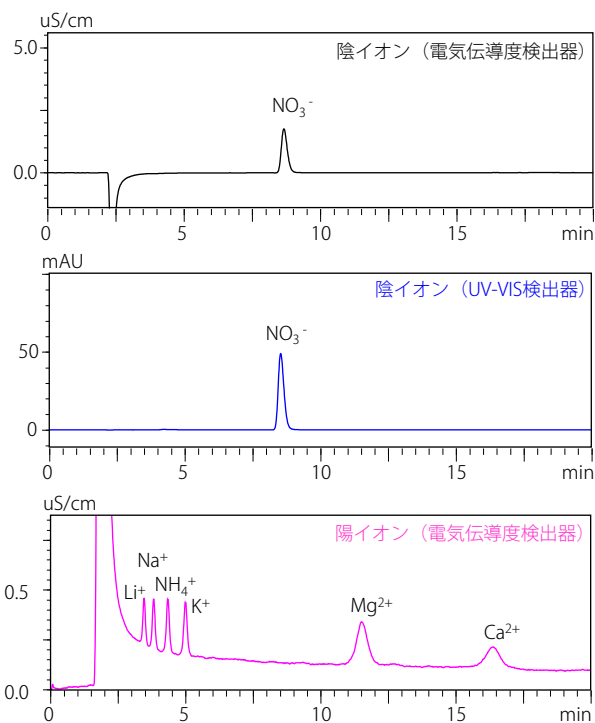


図3 陽イオン標準6成分の分析結果

■面積再現性および定量下限

図2および図3で用いた各標準溶液の6回繰り返し分析における面積再現性 (%RSD) および定量下限を表4に示します。定量下限はS/N=10となる濃度として算出しました。なお、この値は実測値を元に算出した参考値で、保証値ではありません。

表4 面積再現性および定量下限 (n=6)

	濃度 (mg/L)	面積再現性 (%RSD)	定量下限 (mg/L)
F ⁻	0.025	2.45	0.008
Cl ⁻	0.025	2.30	0.011
NO ₂ ⁻	0.1	2.20	0.021
Br ⁻	0.1	1.34	0.034
NO ₃ ⁻	0.1	2.88	0.031
PO ₄ ³⁻	0.25	2.48	0.11
SO ₄ ²⁻	0.1	3.53	0.042
NO ₂ (UV-VIS)	0.1	0.35	0.003
Br (UV-VIS)	0.1	0.52	0.009
NO ₃ (UV-VIS)	0.1	0.41	0.003
Li ⁺	0.01	1.26	0.003
Na ⁺	0.04	1.89	0.010
NH ₄ ⁺	0.04	2.65	0.009
K ⁺	0.1	1.82	0.022
Mg ²⁺	0.1	3.05	0.028
Ca ²⁺	0.1	3.78	0.062

■寄与率

各イオンについて、7点検量線を作成し評価を行いました。それぞれの検量線濃度範囲と、直線近似した際の寄与率を表5に示します。いずれも良好な直線性が得られています。

表5 検量線範囲と寄与率

	範囲 (mg/L)	寄与率 (r ²)
F ⁻	0.01 - 1	0.9999
Cl ⁻	0.01 - 1	1.0000
NO ₂ ⁻	0.04 - 4	0.9999
Br ⁻	0.04 - 4	1.0000
NO ₃ ⁻	0.04 - 4	1.0000
PO ₄ ³⁻	0.1 - 10	0.9999
SO ₄ ²⁻	0.04 - 4	1.0000
NO ₂ (UV-VIS)	0.02 - 4	1.0000
Br (UV-VIS)	0.02 - 4	0.9999
NO ₃ (UV-VIS)	0.02 - 4	1.0000
Li ⁺	0.005-0.5	1.0000
Na ⁺	0.02 - 2	0.9999
NH ₄ ⁺	0.02 - 2	0.9999
K ⁺	0.05 - 5	0.9999
Mg ²⁺	0.05 - 5	0.9993
Ca ²⁺	0.05 - 5	0.9999

■応用例

図4~7に実サンプルの分析例を示します。分析条件はすべて表1の通りです。

●ミネラルウォーターの分析

市販ミネラルウォーター（軟水）を0.2μmのメンブランフィルタでろ過し、分析した結果を図4に示します。

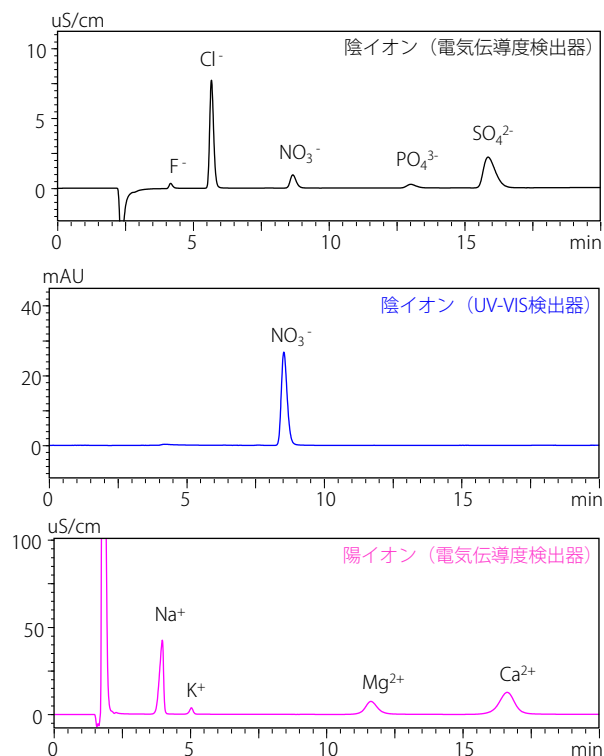


図4 ミネラルウォーターの分析結果

●河川水の分析

河川水を0.2 μmのメンブランフィルタでろ過後、超純水で20倍希釈し、分析した結果を図5に示します。

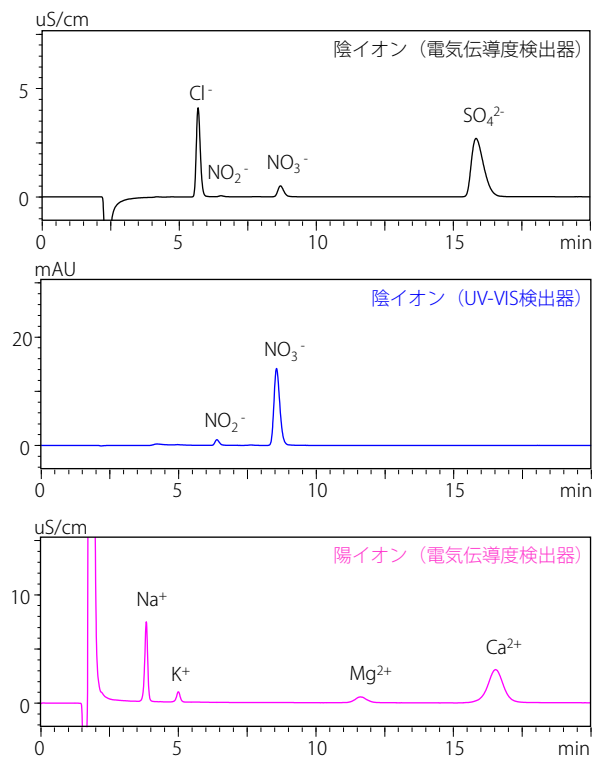


図5 河川水の分析結果

●海水の分析

海水を0.2 μmのメンブランフィルタでろ過後、超純水で100倍希釈し、分析した結果を図6に示します。

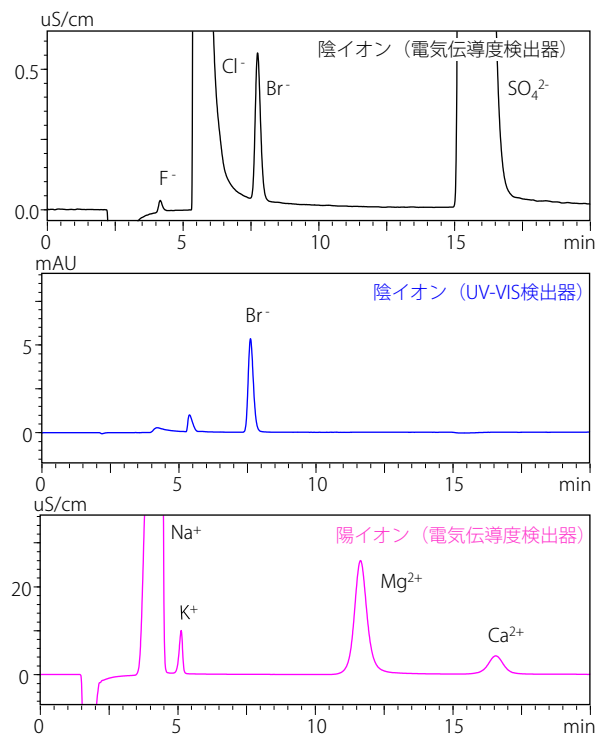


図6 海水の分析結果

●土壌抽出水の分析

採取した土に超純水を加えて振とうし、遠心分離にかけた後、上清を0.2 μmのメンブランフィルタでろ過し、分析した結果を図7に示します。

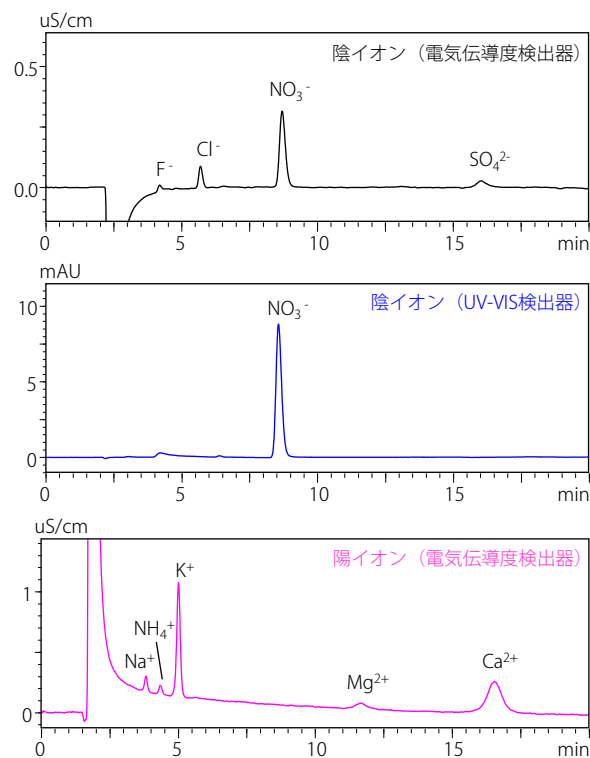


図7 土壌抽出水の分析結果

■まとめ

本稿では、HIC-ESP/NSイオンクロマトグラフデュアル流路システムとその分析例をご紹介します。本システムを使用することにより、1回の分析で試料中の陰イオンと陽イオン両方の分析結果を同時に得ることができました。また試料注入にループ計量方式を採用することにより、良好な再現性が得られ、クロスコンタミネーションを低減することができました。分析の準備や終了後の洗浄作業も両方の流路を同時に行えるため、より作業効率の向上を図ることができます。

Shim-packおよびICDSは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

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：2022年1月
01-00291A-JP A改訂版発行：2022年3月
島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022