ノ ー ト

イオンクロマトグラフィーによる炭酸イオンの定量

橋本 佳巳^{※*}, 宮永 明義^{*}, 石川 治^{*}

Determination of carbonate ion by ion chromatography

Yoshimi HASHIMOTO, Akiyoshi MIYANAGA and Osamu ISHIKAWA^{*}

^{*} Scientific Instrument Division, Tosoh Co.,
2743-1, Hayakawa, Ayase-shi, Kanagawa 252

(Received 28 December 1995, Accepted 5 February 1996)

Determination of carbonate ion by ion chromatography was investigated. The separation was performed on a TSKgel IC-Anion-PW_{XL} (4.6 mm i.d.×35 mm) with boric acid-ethylenediamine buffer. The influence of the eluent pH on the capacity factors of carbonate and some inorganic anions was studied. Buffer at pH 10.5 gave optimum separation of the ions in terms of resolution and analysis time. A linear calibration curve was obtained for carbonate ion in the range of 1~200 mg/l. As a result, this method may be useful for quantitation of carbonate ion in variable samples like digests, bath salts and tap water.

Keywords : ion chromatography; carbonate ion; digests; bath salts; tap water.

1 緒 言

炭酸水素ナトリウムを代表とする炭酸水素塩は、制酸剤や pH 調整剤として胃腸薬等¹⁾に、又合成膨張剤として食品添加物²⁾に広く用いられている。

炭酸(水素)イオンのイオンクロマトグラフィーによる分析法としては、陰イオン交換による分離^{2)~5)}とイオン排除による分離^{1)~6)}に大別され、更に前者は間接吸光度検出を利用した方法と電気伝導度検出を利用した方法に分けられる。間接吸光度検出については溶離液をフタル酸とし、炭酸イオンの分離挙動や他の無機陰イオンとの一斉分離の詳細な検討がある^{3)~5)}のに対して、電気伝導度検出を利用した方法については、従来のはん用溶離液では炭酸イオンの分析が難しく、その分離について詳しく検討された例はほとんどない。

本研究では電気伝導度検出を利用したイオンクロマトグラフィーにおいて、溶離液にアルカリ性のホウ酸緩衝

液を使用することにより、炭酸イオンの保持挙動と分離に関する検討を行った。その結果、炭酸イオンを含む各種の陰イオンについて短時間で良好な分離が得られた。又、実試料に適用したところ、回収率と再現性についても良好であった。

2 実 験

2・1 装 置

イオンクロマトグラフシステムは送液ポンプ CCPS, 電気伝導度検出器 CM-8020, カラム恒温槽 CO-8020, オートサンプラー AS-8020, システム制御及びデータ処理装置 SC-8020(すべて東ソー製)で構成した。

溶離液の容器は Fig. 1 に示すとおり設置し、容器へ入る空気中の二酸化炭素をアルカリ溶液でトラップすることにより、溶離液中の炭酸イオン濃度の変化を防いだ。ここではアルカリ溶液として 8 M 水酸化ナトリウム溶液 500 ml を使用した。

分離カラムは TSKgel IC-Anion-PW_{XL} (4.6 mm i.d.×35 mm) を使用し、流量 1.0 ml/min, カラム温度

^{*} 東ソー(株)科学計測事業部: 252 神奈川県綾瀬市早川 2743-1

Fig. 1 Scheme of eluent bottle

40°C, 試料注入量 20 μ l の条件下で実験を行った。溶離液はホウ酸溶液をエチレンジアミンで pH 調整して使用した。

2・2 試薬

試薬はすべて和光純薬製の特級品を使用した。

炭酸イオンの標準溶液は、炭酸水素ナトリウムを脱イオン水により 1000 mg/l になるように溶解して用時調整し、適当な濃度に希釈して用いた。他の標準陰イオンはイオンクロマトグラフ用標準液 (1000 mg/l) を使用した。

3 結果及び考察

3・1 測定条件の検討

溶離液のホウ酸濃度を一定 (5 mM) としてエチレンジアミンにより pH を調整し、炭酸イオン及び各種の陰イオンの保持の変化を調べた結果を Fig. 2 に示す。図より、以下の特徴が見られた。

1) pH が高くなるに伴って、各陰イオンのキャパシティーファクター k' は小さくなる傾向があり、その傾向は一価の陰イオンよりも二価の陰イオンにおいて顕著であった。

2) 各陰イオンともに溶離液に使用したホウ酸の pK_a (9.24) 前後で k' の対数値変化の傾きが異なり、pH が pK_a より高い場合、その傾きが小さくなった。

3) 炭酸イオンはその pK_{a2} (10.33) 前後で、解離状態の違いにより溶出挙動が変化していた。

溶離液の pH を 9.5 以下とした場合、炭酸は一価の炭酸水素イオンとしてフッ化物イオンの後、塩化物イオンの直前に溶出した。炭酸水素イオンと塩化物イオンの分離は不完全であったが、これはホウ酸濃度を上げること

Fig. 2 Effect of pH on the capacity factors for carbonate and inorganic anions

Column: TSKgel IC-Anion-PW_{XL}, 4.6 mm i.d. $\times$ 35 mm; Eluent: 5 mM boric acid-ethylenediamine buffer; Flow rate: 1.0 ml/min; Column temperature: 40°C. Δ : F^- ; +: Cl^- ; $\diamond$: NO_2^- ; $\times$: Br^- ; $\square$: NO_3^- ; $\bullet$: CO_3^{2-} ; *: HPO_4^{2-} ; $\circ$: SO_4^{2-}

Fig. 3 Chromatogram of standard anions

Column: TSKgel IC-Anion-PW_{XL}, 4.6 mm i.d. $\times$ 35 mm; Eluent: 5 mM boric acid-ethylenediamine buffer (pH 10.5); Flow rate: 1.0 ml/min; Column temperature: 40°C; Injection volume: 20 μ l; Peaks (mg/l): 1, Cl^- (10.0); 2, NO_2^- (10.0); 3, Br^- (20.0); 4, NO_3^- (50.0); 5, CO_3^{2-} (50.0); 6, SO_4^{2-} (50.0)

により改善される傾向が見られた。又、二価のリン酸イオン、硫酸イオンについては保持が大きく、溶出までに長時間を要した。このため pH 9.5 以下の条件では、こ

Fig. 4 Calibration curve for carbonate ion
Chromatographic conditions were the same as in Fig. 3.

れらを含めた良好な一斉分離は困難であった。

一方、溶離液の pH を 10 以上として測定を行うと、炭酸イオンは二価イオンとして硝酸イオンの後に溶出した。pH 10.5 とした場合のクロマトグラムを Fig. 3 に示す。リン酸イオンと硫酸イオンの分離に若干の低下が見られたものの、他の陰イオンについては炭酸イオンを含め、ほぼ良好な分離が約 15 分以内で達成された。この条件では pH が高く、炭酸の溶解度が大きいので、溶離液中の炭酸イオン濃度が変化し、ベースラインにドリフトが生じることが心配されたが、問題はなかった。Fig. 1 の二酸化炭素トラップの効果が示唆された。以下、pH 10.5 を最適条件として検討を進めた。

3.2 検量線

炭酸イオンについて作成した検量線を Fig. 4 に示す。検量線は直線性については良好であったが、原点を外れることが分かった。

脱イオン水を注入した場合にも炭酸の保持時間にピークが見られたため、脱イオン水中に溶存する炭酸イオンが検出されているものと考えられた。そこで脱イオン水の十分な真空脱気を行ってみたが、ピークの大きさに変化は見られなかった。一方、溶離液、10 mM ホウ酸をそれぞれ注入してみたところ、炭酸の保持時間には溶離液ではピークが見られず、10 mM ホウ酸では負のピークが検出された。よって、脱イオン水注入時に見られる炭酸の保持時間のピークは、溶離液に使用しているホウ

Fig. 5 Chromatogram of digests
Peak (mg/l): 5, CO_3^{2-} (72.9). Chromatographic conditions were the same as in Fig. 3.

Table 1 Repeatability test ($n=6$) of presented method

No.	Carbonate ion/mg l ⁻¹
1	72.9
2	71.9
3	71.2
4	73.5
5	73.4
6	73.4
mean	72.7
RSD(%)	1.2

Sample: digests

酸に起因するシステムピークであることが示唆された。このために定量は $Y=aX+b$ の式を使用することになるが、検量線の直線性は 1~200 mg/l までの範囲で良好であることを確認しており、問題はないものと考えられた。

溶離液を試料の希釈液として使用し、原点を通る検量線の作成を試みたが、この場合、直線性が悪くなってしまった。これは溶離液の pH が 10.5 と高いため、試料の調製中や、調製後、注入されるまでに空気中の二酸化炭素を溶解し、データの精度を悪くしていることが考えられた。このことは試料の pH が高い場合、試料の取り扱いによる炭酸イオン濃度の経時変化に注意を要することも示唆している。

Fig. 6 Chromatogram of bath salts

Peaks (mg/l): 5, CO_3^{2-} (120); 6, SO_4^{2-} (3.67). Chromatographic conditions were the same as in Fig. 3.

3.3 応用

市販の胃腸薬について分析を試みた。試料は脱イオン水により 0.2 mg/ml に調製し、疎水性成分除去用試料前処理カートリッジカラム（東ソー製 Toyopak ODS）を通した後、注入した。Fig. 5 に示すクロマトグラムのとおり良好に炭酸の定量が可能であった。

測定の実現性を調べた結果を Table 1 に示す。連続 6 回の測定で相対標準偏差は 1.2% であり、又試料に使用した胃腸薬の成分表示による炭酸水素ナトリウム含有量と比較した回収率についても平均値で 96.6% と満足できる値が得られた。続いて、市販の入浴剤について分析を行った。試料の前処理は胃腸薬の場合と同様に行った。クロマトグラムを Fig. 6 に示す。入浴剤では炭酸のほか硫酸イオンも検出された。Fig. 7 には水道水の分析を行った例を示す。試料は試料前処理用フィルター（東ソー製マイショリディスク W-13-5、孔径 0.45 μm ）にて濾過後、注入した。塩化物、硝酸、炭酸、硫酸イオンが良好に分離された。

Fig. 7 Chromatogram of tap water

Peaks (mg/l): 1, Cl^- (14.0); 4, NO_3^- (8.02); 5, CO_3^{2-} (51.9); 6, SO_4^{2-} (19.8). Chromatographic conditions were the same as in Fig. 3.

今後、炭酸イオンのピークとシステムピークの分離を検討し、定量の微量化を行う予定である。

（1995 年 10 月、第 12 回イオンクロマト
（グラフィー）討論会において一部発表）

文 献

- 1) 加納良政, 大良 勇, 加藤錠治, 柿本年雄, 清水禮治: 医薬品研究, **19**, 839(1988).
- 2) 栗原裕子, 安野哲子, 荻野周三, 小関正道, 風間成孔: 東京都立衛生研究所年報, **41**, 143(1990).
- 3) 早川和一, 平木博美, 宮崎元一: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **34**, T71(1985).
- 4) K. Hayakawa, K. Nomura, M. Miyazaki: Anal. Sci., **7**, 967(1991).
- 5) I.N. Voloschik, M.L. Litvina, B.A. Rudenko: J. Chromatogr. A, **671**, 249(1994).
- 6) K. Tanaka, K. Ohta, J.S. Fritz, S. Matsushita, A. Miyanaga: J. Chromatogr. A, **671**, 239(1994).