技術論文

イオンクロマトグラフィーにおけるカーボン充填カラムの
耐久性と化学フィルターを用いる色素中の塩化物、臭化物
並びに硫酸塩の定量

岡本 利光^{®*}, 磯崎 昭徳^{**}, 奥谷 忠雄^{**}, 長 島 潜^{***}

A study on the durability of a graphitized carbon column and simultaneous
determination of chloride, bromide and sulfate in color additives
using Sep-Pak C₁₈ as a chemical filter by ion chromatography

Toshimitsu OKAMOTO^{*}, Akinori ISOZAKI, Tadao OKUTANI^{**} and Hisomu NAGASHIMA^{***}

^{*}Product Development Laboratories, Sankyo Co., Ltd., 1-2-58, Hiromachi, Shinagawa-ku, Tokyo 140-8710

^{**}Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

^{***}Institute of Science and Technology, Inc., 3-10-2, Kitashinagawa, Shinagawa-ku Tokyo 140-0001

(Received 2 June 1999, Accepted 12 July 1999)

A graphitized carbon column for ion chromatography has been used in the simultaneous determination of inorganic anions in various samples. This paper describes an investigation on the durability of column using color additives for drugs and cosmetics (D&C colors) as an injection matrix. The effects of the matrix on the retention behavior were examined for 6 common anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) after 10 repeated injections of an aqueous solution of 1.0 mg ml^{-1} Acid Yellow 1. The number of theoretical plates and peak areas for anions after 90 injection were in good agreement with those at initial injection, while avoiding any matrix effect. In addition, simultaneous determination of chloride, bromide and sulfate in D&C colors was examined after a pretreatment for the selective removal of D&C colors. A Sep-Pak C₁₈ cartridge as a chemical filter and 0.05 mM tetrabutylammonium (TBA) in a sample solvent were effective to retain the D&C colors, while chloride, bromide and sulfate passed through unretained. The recoveries of Cl^- (7.5), Br^- (1.5) and SO_4^{2-} ($1.5 \mu\text{g ml}^{-1}$) added to six D&C colors (0.1 mg ml^{-1}) were 99.8 ~ 101.2%, 98.3 ~ 99.7% and 95.1 ~ 97.5%, respectively.

Keywords : tetrabutylammonium; chloride; bromide; sulfate; color additives; chemical filter.

^{*} 三共(株)製品開発研究所: 140-8710 東京都品川区
広町 1-2-58

^{**} 日本大学理工学部工業化学科: 101-8308 東京都千
代田区神田駿河台 1-8-14

^{***} (株)科学技術研究所: 140-0001 東京都品川区北品
川 3-10-2

1 緒 言

色素中の塩化物、臭化物並びに硫酸塩の定量において
一般的なイオン交換樹脂カラムを用いた場合、色素本体
が基材及びサプレッサーにかなり吸着し¹⁾、プレカラム

法¹⁾²⁾やカラムスイッチング法³⁾などの煩雑な解決策が必要とされる。これらの問題を解決するために、強イオン交換ゲルを充填した前処理カートリッジ (Toyopak IC-SP) を用いて色素本体を除去したが、フルオレセイン型色素は除去されるものの酸性色素 (R-SO₃Na 塩) には適用できなかった。そこで、カーボン充填剤の吸着性を利用し、試料の前処理で除けなかった色素本体をカーボン充填カラムに捕集し、サプレッサーへの溶出を防いだ⁴⁾。カーボン充填剤は高温焼成されていることから物理的、化学的耐久性に優れていることが知られているが、実試料を直接注入した場合の耐久性や再現性については明確にされていない。カラムの耐久性及び再現性、更にマトリックスが及ぼす定量値への影響についての具体的なデータは日常分析において重要な意味を持つ。そこで本研究ではそれらの影響を検討する一つの手段として、既報⁴⁾と比較して 10 倍も高濃度な酸性色素溶液をマトリックスとして用い、前処理カートリッジを用いず、試料を連続注入することによって徐々にカーボン充填剤に吸着させ、その後注入した標準の 6 種無機陰イオンの溶離挙動を観察した。

カーボン充填カラムに吸着した色素はカラムの定期的な洗浄によって除去してきたが⁴⁾、この洗浄を省く方法、更に一般的なイオン交換樹脂を分離カラムとして用いた場合においても、色素中の無機陰イオンの連続分析を可能とするために、酸性物質である色素本体を選択的に除去する試料の前処理法を検討した。無極性物質や塩基性物質中の陰イオンの定量は、前述の Toyopak IC-SP やオクタデシル化シリカゲル (以下 ODS と略記) の充填された Sep-Pak C₁₈ を化学フィルターとして用いることによって、マトリックスを除去することができる。しかし、陰イオンの定量において、マトリックスとしての酸性物質を選択的に除去する方法はこれまでに例がない。色素本体を選択的に除去する方法として、イオン相互作用試薬として用いてきた水酸化テトラブチルアンモニウム (以下 TBA と略記)^{4)~8)}に着目した。TBA を水で希釈して試料溶媒とし、化学フィルターとして Sep-Pak C₁₈ を組み合わせ、TBA 濃度を調節することによって色素本体を選択的にカートリッジに捕集するとともに、良好な塩化物、臭化物並びに硫酸塩の回収率を得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

イオンクロマトグラフはダイオネクス製 4500i 型イオンクロマトグラフ、カラム恒温槽はイシド製 AX7700as

Table 1 Operating conditions for ion chromatography

Column	Carbon BI-01 (4.6 mm i.d. × 10 cm, Bio Tech Research)
Eluent	0.1 mM TBA [†] - 2 mM Na ₂ CO ₃ - 5% CH ₃ CN
Column temperature	40°C
Flow rate	0.8 ml/min
Injection volume	20 µl
Suppresser	AMMS (Dionex)
Scavenger	12.5 mM H ₂ SO ₄
Detection	Conductivity

[†]: tetrabutylammonium hydroxide

型カラム恒温槽、オートサンプラーは Waters 製 717 plus, 分離カラムはバイオテックリサーチ製カーボン充填カラム Carbon BI-01 (4.6 mm i.d. × 10 cm, 粒子径平均 3 µm, 炭素含量 99.5% 以上), サプレッサーは Dionex 製アニオンマイクロメンブランサプレッサー (AMMS) 並びに島津製作所製データ処理装置 C-R7A を用いて構成した。また、試料前処理カートリッジは Waters 製 Sep-Pak C₁₈ (クラシックスタイル, ショートボディー) を用いた。

2.2 試 薬

溶離剤の炭酸ナトリウムは和光純薬製特級品より調製し、適当な濃度に希釈して使用した。また、アセトニトリルは同社製 HPLC 用を用いた。

標準試料溶液 (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻ 並びに SO₄²⁻) は、いずれも和光純薬製特級品のナトリウム塩を用いて調製した。

イオン相互作用試薬は Dionex 製 0.1 M TBA をその都度希釈して用いた。なお、溶液調製用の水は再蒸留水を更に日本ミリポア製の Milli Q-II で処理して使用した。

また、Acid Yellow 1 をはじめ 6 種類の色素は、既報⁴⁾と同様に癸巳化製を用いた。

2.3 測定条件

IC の測定条件を Table 1 に示す。なお、今回の実験では、直接注入によるカラムの耐久性及び試料の前処理法を検討しているため、ドデシルベンゼンスルホン酸によるカラムコーティング⁶⁾⁷⁾などのカラムの前処理は一切行わなかった。

2.4 実験操作

2.4.1 直接注入によるカラム耐久性の検討 モデル色素は、実験を進めていく上でクロマトグラムから一

Fig. 1 Effect of repeated injection of Acid Yellow 1 on retention of inorganic anions

Acid Yellow 1: 1.0 mg/ml aqueous solution used;
Ions ($\mu\text{g/ml}$): F^- $\blacktriangle$ (10); Cl^- $\triangle$ (20); NO_2^- $\blacksquare$ (20);
 Br^- $\square$ (20); NO_3^- $\bullet$ (20); SO_4^{2-} $\circ$ (20)

見して情報が得られるように、既報⁴⁾において最も硫酸塩が多く検出された Acid Yellow 1 を選び、この 500 mg を 500 ml メスフラスコに正確に量り取り、水で溶解及び定容としたものを試料溶液とした。実験操作は色素注入量による溶離挙動を観察するために標準溶液を 1 回注入した後、試料溶液を 10 回注入する操作を繰り返した。

2.4.2 試料の前処理法の検討 6 種色素を試料とし、それぞれ 50 mg を 500 ml メスフラスコに正確に量り取り、0.05, 0.1, 0.25 並びに 0.5 mM TBA で溶解及び定容としたものを試料溶液とした。同試料溶液より 6 ml を採り、メタノール、水の順で洗浄した Sep-Pak C_{18} カートリッジに導入し、最初の 3 ml を捨て、次いで得た液を IC に注入した。

3 結果及び考察

3.1 直接注入によるカラム耐久性の検討

3.1.1 色素溶液注入回数が保持時間に与える影響

試料溶液の注入回数が 90 回を超えるとベースラインに乱れが生じることが確認されたため、注入回数は 90 回までとして検討を行った。色素注入回数による各イオンの保持時間の変化を Fig. 1 に示す。また、検討開始時と注入回数 90 回後の標準溶液によるクロマトグラムを Fig. 2 に示す。いずれのイオン種も注入回数が 30 回を

Fig. 2 Ion chromatograms of standard mixture

I) before the injection of Acid Yellow 1 solution, II) after 90 times injection of Acid Yellow 1 solution.
Ions ($\mu\text{g/ml}$): 1) F^- (10); 2) Cl^- (20); 3) NO_2^- (20);
4) Br^- (20); 5) NO_3^- (20); 6) SO_4^{2-} (20)

超えると保持時間が減少し、保持時間が長いイオン種ほどその傾向が顕著に見られ、 SO_4^{2-} については 3 分近くも変動した。既報⁴⁾でも別の酸性色素により同様な実験を行っているが、検討開始時と注入回数 80 回後の保持時間はほとんど差がなかった。この相反する結果は、既報⁴⁾では硫酸塩の添加回収率を改善するために色素濃度を低下させ 0.1 mg/ml としているのに対し、今回用いた色素溶液は、耐久性及び再現性を観察するためのマトリックスとして用いているため、1 mg/ml と 10 倍も高濃度であることによる。

3.1.2 色素溶液注入回数がピーク面積及び理論段数に与える影響 色素注入回数に伴う各イオン種のピーク面積及び理論段数変化を Fig. 3, 4 に示す。ピーク面積及び理論段数の信頼限界を求めた結果、いずれも 95% 信頼区間に入り、注入回数の影響を受けないと言える。したがって、カーボン充填カラムを用いた無機陰イオンの定量は、高濃度のマトリックス存在下における連続分析において保持時間の減少はあっても、定量値に影響を及ぼさないことが分かった。

3.1.3 色素溶液中の塩化物、臭化物並びに硫酸塩の定量結果 色素中の塩化物、臭化物並びに硫酸塩の定量において、色素溶液の注入回数が定量値に影響を与えないことを検証するため、実験開始時と注入 90 回目の定量値を比較した。その結果、Acid Yellow 1 を試料として用いた場合、いずれも塩化物は 1.49%、臭化物は検出されず、硫酸塩は 0.41% と一致し、再現許容差を

Fig. 3 Effect of repeated injection of Acid Yellow 1 on peak area

Acid Yellow 1: 1.0 mg/ml aqueous solution; Ions ($\mu\text{g/ml}$): F^- $\blacktriangle$ (10); Cl^- $\triangle$ (20); NO_2^- $\blacksquare$ (20); Br^- $\square$ (20); NO_3^- $\bullet$ (20); SO_4^{2-} $\circ$ (20)

Fig. 4 Effect of repeated injection of Acid Yellow 1 on theoretical plate number

Acid Yellow 1: 1.0 mg/ml aqueous solution; Ions ($\mu\text{g/ml}$): F^- $\blacktriangle$ (10); Cl^- $\triangle$ (20); NO_2^- $\blacksquare$ (20); Br^- $\square$ (20); NO_3^- $\bullet$ (20); SO_4^{2-} $\circ$ (20)

求めるまでもなく、注入回数が定量値に影響を与えず、マトリックス効果の影響を受けることなく定量できることが確認された。以上のように、カーボン充填カラムは

Fig. 5 Structures of D&C colors

I) Acid Yellow 1, II) Acid Red 33

高濃度の色素溶液を繰り返し注入し、大きな負荷をかけても分析能が低下しないことが確認された。しかし、注入回数が90回を超えるとベースラインに乱れが生じた。このことは注入回数が90回付近において、カーボン充填カラムに捕集できる色素の絶対量が飽和状態となり、捕集しきれなかった色素が徐々に溶出してサプレッサーに吸着したことが原因と考えられる。カーボン充填カラムは耐有機溶媒性に優れ、吸着した色素本体をアセトニトリル100%を用いて洗浄することによって初期状態に戻すことができるが、分離カラムと前処理カラムの二つの機能を持たせることを目的として考えた場合、60回程度の分析終了後、洗浄を行うのが望ましいと考える。カーボン充填剤は極めて優れた物理的、化学的耐久性が知られているが、吸着性も併せ持つ。また、カーボン充填剤そのものはイオンの保持能を持たないため、イオン相互作用試薬を用いる必要があるとともに、ある程度カーボン充填剤に吸着をするものでないと機能しない⁹⁾。カーボン充填カラムの寿命は一般的に考えた場合、強酸、強アルカリ並びに有機溶媒等を用いても除去できないほど親和性の高い物質が吸着して細孔が目詰まりし、溶離挙動に大きく影響を及ぼしたときと言える。実際には、使用を開始してから3年半、色素に適用して1年半を経過するが、定期的な洗浄を繰り返すことによってバックグラウンドは一定で、保持時間及び理論段数など、全体的溶離挙動に変化は見られず、安定して使用を続けることができた。

3・2 TBAと前処理カートリッジを用いる試料の前処理法の検討

3・2・1 前処理カートリッジの捕集率 既報⁴⁾において用いた8種色素のうち、水で溶解後、前処理カートリッジを通すだけではほとんど捕集することができなかった $\text{R-SO}_3\text{Na}$ 塩6品目を試料として用いた。構造式の一例をFig. 5に示す。酸性色素本体のみを選択的に除去するとともに、良好な陰イオンの回収率を得ることを目的とし、これまでイオン相互作用試薬として用いて

Fig. 6 Absorption spectra of D&C colors

I) Acid Yellow 1: concentration 16 µg/ml; II) Acid Red 33: concentration 16 µg/ml; Solvent: a) water, b) 0.1 mM TBA, c) 0.05 mM TBA, d) 0.1 mM TBA, a) Sample solution(not treated), b)~d) Sample solution passed through a Sep-Pak C₁₈ cartridge. b) A cartridge conditioned with 20 ml water, c)~d) A cartridge conditioned with 20 ml methanol. Flush the cartridge with 20 ml water.

Table 2 Experiments for the removal of D&C colors by Sep-Pak C₁₈ cartridge

Solvent	Sample ^{a)}	Absorbance ^{b)}		
		a) Sample solution not treated	b) Sample solution passed through a cartridge	(a-b)/a ×100, %
0.05 mM TBA	Acid Black 1	1.110	0.001	99.9
	Acid Orange 7	0.971	0.000	100.0
	Acid Orange 20	1.256	0.001	99.9
	Acid Red 33	0.911	0.059	93.5
	Acid Yellow 1	0.704	0.089	87.4
	Food Red 1	0.776	0.019	97.6
0.1 mM TBA	Acid Black 1	1.110	0.000	100.0
	Acid Orange 7	0.971	0.000	100.0
	Acid Orange 20	1.256	0.000	100.0
	Acid Red 33	0.911	0.012	98.7
	Acid Yellow 1	0.704	0.001	99.9
	Food Red 1	0.776	0.003	99.6

a): Each sample solution of D&C (drugs and cosmetics) colors was prepared by passing through a Sep-Pak C₁₈ cartridge column to remove D&C colors. b): The absorbance is determined at $\lambda_{\max}$ for about 15 µg/ml TBA solution of each sample.

きた TBA の性質に着目した。TBA は IC において陰イオンを、HPLC においてはカルボン酸等、弱酸性物質を保持させるイオン相互作用試薬として一般に使用されているが、カラム充填剤との親和性は疎水性のより大きなセチルトリメチルアンモニウム塩基¹⁰⁾と比較した場合、それほど強くはない。TBA とカーボン充填剤の親和性においても、一度 TBA をコーティングした後、2 mM Na₂CO₃-5% CH₃CN を溶離液として用いると時間とと

もにはく離してしまい、各イオン種の保持時間は大きく変化するため溶離液に添加する必要がある⁸⁾。一方、ODS と TBA の組み合わせと、陰イオン及び色素との親和性を比較して考えた場合、色素は TBA によるイオン相互作用だけでなく TBA の存在により無極性化され、オクタデシル基との疎水性相互作用によっても保持され、無機陰イオンと比較し、より強い親和性を示すものとする。したがって、前処理カートリッジとして疎水

Table 3 Recovery tests of chloride, bromide and sulfate after solid phase extraction with Sep-Pak C₁₈ cartridge using TBA solvent

Solvent	Sample ^{b)}	Cl ⁻			Br ⁻			SO ₄ ²⁻		
		Added/ μg ml ⁻¹	Found/ μg ml ⁻¹	Recovery, %	Added/ μg ml ⁻¹	Found/ μg ml ⁻¹	Recovery, %	Added/ μg ml ⁻¹	Found/ μg ml ⁻¹	Recovery, %
0.05 mM TBA	Acid Black 1	0	4.321		0	0		0	0.182	
		0.25	4.570	99.5	0.05	0.048	95.2	0.05	0.227	90.0
		1.50	5.836	101.0	0.30	0.295	98.3	0.30	0.472	96.8
	Acid Orange 7	7.50	11.806	99.8	1.50	1.487	99.1	1.50	1.645	97.5
		0	1.638		0	0		0	0.002	
		0.25	1.888	99.9	0.05	0.047	94.8	0.05	0.046	88.7
	Acid Orange 20	1.50	3.146	100.5	0.30	0.293	97.6	0.30	0.288	95.4
		7.50	9.228	101.2	1.50	1.475	98.3	1.50	1.454	96.8
		0	1.013		0	0		0	0.001	
	Acid Red 33	0.25	1.262	99.7	0.05	0.048	95.8	0.05	0.046	90.1
		1.50	2.518	100.3	0.30	0.294	98.1	0.30	0.284	94.3
		7.50	8.603	101.2	1.50	1.484	98.9	1.50	1.429	95.2
	Acid Yellow 1	0	0.796		0	0		0	0.101	
		0.25	1.046	99.8	0.05	0.048	95.1	0.05	0.145	87.3
		1.50	2.307	100.7	0.30	0.296	98.6	0.30	0.385	94.8
0.1 mM TBA	Food Red 1	7.50	8.334	100.5	1.50	1.487	99.1	1.50	1.528	95.1
		0	1.494		0	0		0	0.410	
		0.25	1.745	100.2	0.05	0.049	97.3	0.05	0.455	90.5
		1.50	3.008	100.9	0.30	0.296	98.5	0.30	0.690	93.2
		7.50	9.047	100.7	1.50	1.482	98.8	1.50	1.859	96.6
		0	1.267		0	0		0	0.371	
		0.25	1.518	100.2	0.05	0.047	94.2	0.05	0.415	87.7
		1.50	2.791	101.6	0.30	0.294	97.9	0.30	0.657	95.4
		7.50	8.797	100.4	1.50	1.496	99.7	1.50	1.810	95.9
	Acid Black 1	0	4.321		0	0		0	0.182	
		0.25	4.568	98.8	0.05	0.048	96.2	0.05	0.222	80.1
		1.50	5.809	99.2	0.30	0.292	97.3	0.30	0.430	82.7
	Acid Orange 7	7.50	11.784	99.5	1.50	1.473	98.2	1.50	1.477	86.3
		0	1.638		0	0		0	0.002	
		0.25	1.885	98.7	0.05	0.047	93.6	0.05	0.043	82.6
	Acid Orange 20	1.50	3.128	99.3	0.30	0.289	96.4	0.30	0.258	85.4
		7.50	9.123	99.8	1.50	1.481	98.7	1.50	1.310	87.2
		0	1.013		0	0		0	0.001	
		0.25	1.258	98.0	0.05	0.048	96.8	0.05	0.041	80.0
		1.50	2.504	99.4	0.30	0.294	98.1	0.30	0.253	83.9

Acid Red 33	7.50	8.491	99.7	1.50	1.485	99.0	1.50	1.281	85.3
	0	0.796		0	0		0	0.101	
	0.25	1.044	99.1	0.05	0.047	94.7	0.05	0.141	79.9
	1.50	2.286	99.3	0.30	0.292	97.4	0.30	0.360	86.4
Acid Yellow 1	7.50	8.251	99.4	1.50	1.479	98.6	1.50	1.448	89.8
	0	1.494		0	0		0	0.410	
	0.25	1.739	97.9	0.05	0.048	95.8	0.05	0.452	83.3
	1.50	2.978	98.9	0.30	0.292	97.3	0.30	0.700	96.7
Food Red 1	7.50	8.942	99.3	1.50	1.472	98.1	1.50	1.723	87.5
	0	1.267		0	0		0	0.371	
	0.25	1.514	98.9	0.05	0.048	96.7	0.05	0.412	82.8
	1.50	2.763	99.7	0.30	0.292	97.2	0.30	0.623	84.1
	7.50	8.752	99.8	1.50	1.481	98.7	1.50	1.636	84.3

[†]: Sample was dissolved with TBA solution in a concentration of 0.01%. Each sample solution of D&C colors was prepared by passing through a Sep-Pak C₁₈ cartridge column to remove D&C colors. Each value represents average of 3 trials.

性である Sep-Pak C₁₈ を用い, 更に酸性物質を除去する目的で試料溶媒として TBA 溶液を用いることによって酸性色素を選択的にカートリッジに保持させることができる可能性がある. そこで試料溶媒として 0.05, 0.1, 0.25 並びに 0.5 mM TBA を用い, 各色素 0.1 mg/ml 溶液をカートリッジに通した後, 色素として 16 µg/ml に希釈し, 処理前後での液の紫外-可視吸収スペクトルを測定し, 吸光度からカートリッジの捕集率を求めた. 得られた吸収スペクトルを Fig. 6 に, 捕集率を Table 2 に示す. その結果, 0.1 mM 以上の TBA 濃度では 98% 以上, 0.05 mM TBA であっても 87% 以上もの色素本体をカートリッジに捕集することができた. なお, ここで注意すべき点はカートリッジの洗浄方法である. Sep-Pak C₁₈ カートリッジは, 取扱説明書¹¹⁾によればメタノール又はアセトニトリルをホールドアップ体積の 6~10 倍量洗浄した後, 水又は緩衝溶液をホールドアップ体積の 6~10 倍量洗浄して使用することと記述されている. 本研究ではカートリッジによるバックグラウンドを完全に除去するために, メタノールをホールドアップ体積の約 45 倍量である 20 ml で洗浄した後, 更に水 20 ml で洗浄して用いた. しかし, 無機陰イオンを測定対象としていることから, 操作法簡略化の目的で洗浄溶媒を水 20 ml のみとした場合についても捕集率を調べた. 結果は Fig. 6 の b) に示したとおりほとんど捕集することができず, b) と同一試料溶液をメタノール, 水の順で洗浄したカートリッジから得られた吸収スペクトル d) と比較し, 極めて大きな差が認められた. また, 洗浄溶媒をメタノールだけとした場合が最も良好な捕集率を示した. これらの理由は, メタノール洗浄の有無によって捕集率が大きく変化したことや用いた色素はメタノールにも溶けやすいことから, 残存メタノールに対する溶解度の差などにより生じたものではなく, 乾燥している疎水性の ODS に対して水を流したことによりオクタデシル基が溶媒をはじき, オクタデシル基の機能を十分に果たさなかったことなどが考えられる. いずれにせよ, 操作法の簡略化を目的とした水だけによる洗浄方法では色素をほとんど捕集することができず, カートリッジはメタノール, 水の順で洗浄する必要がある. また試料溶媒である TBA 溶液は 0.05 mM 以上であれば色素を良好に捕集することができることが分かった.

3・2・2 添加回収率 試料溶媒として TBA を用いることによって, 酸性物質である色素本体をカートリッジに捕集できることが分かったので, 塩化物, 臭化物並びに硫酸塩の既知量を溶解・定容前にそれぞれ試料に添加し, 回収率を求めた. なお, 色素濃度は既報⁴⁾で報告し

たとおり、硫酸塩の試料への吸着を抑制するために 0.1 mg/ml となるように調整した。結果を Table 3 に示す。塩化物はいずれの濃度においても 90% 以上の回収率であったのに対し、臭化物及び硫酸塩は TBA 濃度の上昇に伴い回収率が低下した。特に硫酸塩は 0.25 mM 以上では 70% 以下と著しく回収率が低下した。しかし、0.05 mM においては試料に対し 0.05% 相当添加の場合 87~90%、0.3 及び 1.5% 相当量では 93~97% と改善され、含量 1% 前後の純度試験における定量であることを考えると十分な結果と言える。

3・2・3 定量結果 0.05 mM TBA を試料溶媒とし、Sep-Pak C₁₈ カートリッジを用いて 6 種色素の塩化物、臭化物並びに硫酸塩を定量した。その結果、塩化物は 1.0~4.3%、臭化物は検出されず、硫酸塩は 0.0~0.4% であった。省令による塩化物及び硫酸塩の限度値¹²⁾は Na 塩として合計値で規制されているが⁸⁾、Acid Black 1 では 15%、Acid Orange 7 及び Food Red 1 では 5%、Acid Orange 20 では 4%、Acid Red 33 では 10% 並びに Acid Yellow 1 では 5% であり、いずれの色素も省令で定められた限度値以下であった。Sep-Pak C₁₈ を化学フィルターとして使い、TBA 溶液を試料溶媒とし、濃度を調整することによって酸性物質である色素を選択的に捕集し、かつ良好な塩化物、臭化物並びに硫酸塩の回収率が得られた。本分析法は試料の前処理法によるものであるため、一般的なイオン交換樹脂カラムを用いた定量においても極めて有効であると考ええる。

(1996 年 7 月、第 13 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) E. Sawicki, J. D. Mulik, E. Wittgenstein: "Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants", p. 152, 169, 171 (1978), (Ann Arbor Science Publishers, Collingwood).
- 2) 木村実加, 梅本美佳, 辻 澄子, 柴田 正, 山田真紀子, 加藤喜昭, 井上哲夫, 中村幹雄, 伊藤誉志男: 食品衛生学雑誌, **36**, 717 (1995).
- 3) 山田真紀子, 宮田政明, 中村幹雄, 柴田 正, 伊藤誉志男: 食品衛生学雑誌, **32**, 548 (1991).
- 4) 岡本利光, 磯崎昭徳, 長島 潜: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **45**, 865 (1996).
- 5) 長島 潜, 岡本利光: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **44**, 105 (1995).
- 6) 岡本利光, 磯崎昭徳, 長島 潜: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **45**, 65 (1996).
- 7) 岡本利光, 磯崎昭徳, 長島 潜: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **45**, 717 (1996).
- 8) T. Okamoto, A. Isozaki, H. Nagashima: J. Chromatogr. A, **800**, 239 (1998).
- 9) 岡本利光, 高山和男, 池田 勝, 長島 潜: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **47**, 389 (1998).
- 10) H. Nagashima, T. Okamoto: J. Chromatogr. A, 印刷中.
- 11) Millipore: Waters Sep-Pak Cartridges [Care and Use Manual], Rev6 (1993).
- 12) 医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令: 厚生省令第 55 号 (1972).

要 旨

イオンクロマトグラフィーにおけるカーボン充填カラムの耐久性と再現性を高濃度な酸性色素をマトリックスとして用いて調べた。カーボン充填剤に吸着した色素本体が飽和状態になるまでは保持時間の変動はあるものの、ピーク面積及び理論段数に変化は見られず、定量値に対しても影響を及ぼさないことが分かった。更に、酸性色素を試料とし、塩化物、臭化物並びに硫酸塩の定量において色素本体を選択的に除去するため前処理法を検討した。選択的に除去する方法として、これまでイオン相互作用試薬として用いてきた水酸化テトラブチルアンモニウム溶液を試料溶媒とし、前処理カートリッジとして Sep-Pak C₁₈ を組み合わせ、水酸化テトラブチルアンモニウムの濃度を調節することによって色素を選択的にカートリッジに捕集し、良好な塩化物、臭化物並びに硫酸塩の回収率を得ることができた。