アンモニウム，亜硝酸，硝酸イオンのイオン排除／陰イオン交換クロマトグラフィーによる同時定量の開発および高塩濃度試料への応用

森 勝伸*・廣永 貴大*・佐鳥 達也*・板橋 英之*・
中谷 暢丈*²・小崎 大輔*³・田中 一彦*³

Development of Simultaneous Ion-Exclusion/Anion-Exchange Chromatographic Determination of Ammonium, Nitrite and Nitrate Ions and Its Application to High-Salt Content Sample

Masanobu MORI, Takahiro HIRONAGA, Tatsuya SATORI, Hideyuki ITABASHI,
Nobutake NAKATANI, Daisuke KOZAKI and Kazuhiko TANAKA

Synopsis : Simultaneous chromatographic separation of nitrate ion (NO_3^-), nitrite ion (NO_2^-) and ammonium ion (NH_4^+) was obtained using single injection, single column and a detector (conductivity). The principle is based on selective ion-exclusion effect for NH_4^+ and anion-exchange effects for NO_3^- and NO_2^- on an OH^- -formed basic anion-exchange resin column (Tosoh TSKgel Super IC-AZ) with basic eluent (2 mol/m³ KOH). The present system could determine NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- in 500-fold diluted artificial seawater sample in 40 min at 0.6 mL/min of flow rate, by standard addition method. Also, this method was applicable to nitrogen analysis in artificial seawater with iron matrix, by pre-column packed with an iminodiacetate chelating resin in order to remove iron or calcium ions.

Key words : nitrate; nitrite; ammonium; chromatography; exchange; exclusion; iron matrix; seawater.

1. 緒言

近年，閉鎖性海域において，富栄養化防止を目的に水質総量規制が強化されてきたが，さまざまな環境の変化に伴い十分な改善実績を得ることが難しく，現在もCOD，窒素，リンなどに対する総量規制の検討が進められている¹⁾。特に，工業地帯海域での排水中のアンモニア性，硝酸性および亜硝酸性窒素の存在は，海水の富栄養化にかかわる因子となっており，鉄鋼分野においても製鋼過程からの排水などに含まれる窒素化合物の計測は，再利用および放流を行ううえで重要な管理パラメータとなっている²⁾。通常，製鉄業にかかわる冷却，集じん，圧延，酸洗などの施設からの排水中の主な無機性窒素化合物の測定は，工場排水試験方法³⁾にもとづき，アンモニウムイオン (NH_4^+) に対してインドフェノール青吸光光度法，中和滴定法およびイオン電極法など，亜硝酸イオン (NO_2^-) に対してはナフチルエチレンジアミン吸光光度法，硝酸イオン (NO_3^-) に対しては還元蒸留を組合せたインドフェノール青吸光光度法および中和滴定法，銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法などがある。また，これらの共通の分析方法にイオンクロマトグラフィー (IC) が用いられ

ている。ICは固形物の除去や希釈以外，吸光光度法のような試料水の前処理操作の手順を経由せず，イオン交換反応にもとづいて分離定量ができる。通常，ICによる NH_4^+ ， NO_2^- ， NO_3^- の同時定量は，それぞれの電荷が異なるため， NH_4^+ は陽イオン交換型， NO_2^- と NO_3^- は陰イオン交換型ICによってそれぞれ測定する⁴⁾。

以前より，当研究室では，ICをベースに1つの測定機器，そして1回の試料導入から電荷の異なる成分を同時定量する分離分析法の開発を行っており，工場排水および環境水（雨水，河川水）中の主要無機イオン成分の同時定量への応用および実用化を進めている。その中で，筆者らが開発しているICシステムにおいて，最も汎用している分離モードがイオン排除／陽イオン交換型IC (Ion-exclusion/cation-exchange chromatography: IEC/CEC) である。IEC/CECは，Tanakaらが酸性雨中のイオンバランスを測定するために開発した⁵⁻⁷⁾ものであり，サプレッサーを用いず，1本の陽イオン交換カラム，1種類の酸性溶離液，そして導電率検出器といったシンプルな構成になっている。分離原理としては，陽イオン交換カラムと酸性溶離液を用い，陰イオンをイオン排除分離し，同時に陽イオンをイオン交換分離する。また，溶離液の種類を変えることによって，ギ酸や

平成22年11月25日受付 平成22年12月22日受理 (Received on Nov. 25, 2010; Accepted on Dec. 22, 2010)

* 群馬大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu Gunma 376-8515)

* 2 酪農学園大学 (Rakuno Gakuen University)

* 3 広島大学大学院国際協力研究科 (Graduate School for International Development and Cooperation, Hiroshima University)

Table 1. Separation columns used in this study.

No	Column	Size, long×i.d.	Resin	Particle size, μm	Functional groups	Capacity, eq./L
1	TSKgel Super IC-AZ	150 × 4.6 mm	PM ^{a)}	4.0	QA ^{c)}	0.030
2	TSKgel Super IC-Anion	150 × 4.6 mm	PS-DVB ^{b)}	5.0	QA ^{c)}	0.012
3	TSKgel SAX	150 × 6.0 mm	PS-DVB ^{b)}	5.0	QA ^{c)}	1.00
4	TSKgel DEAE-5PW	150 × 7.5 mm	PM ^{a)}	10.0	DEAE ^{d)}	0.10

^{a)} PM: polymethacrylate; ^{b)} PS-DVB: polystyrene-divinylbenzene; ^{c)} QA: quaternary ammonium; and ^{d)} DEAE: diethylaminoethyl

酢酸などの有機酸も同時分離でき^{8,9)}, 応用分野も工場排水および環境水に限らず, 光触媒性能評価試験法¹⁰⁾への導入も試みられている。ただし, この方法は, 試料導入後, NO_2^- が酸性溶離液内で NO_3^- に酸化されるため, 実際の水試料に関する窒素成分の化学量論的な議論が困難であった。また, 陰イオン間, および1価陽イオン (Na^+ , K^+ , NH_4^+) 間の分離能が低く, 高濃度の塩 (NaCl) を含む試料を対象とした場合, 希釈を行っても十分な分離能が得られず, 定量が困難であった。さらに, 水試料中に鉄 (III) や銅 (II) などの重金属イオンが多く存在すると, それらが陽イオン交換分離カラムに強く吸着し, 強酸で洗浄しても十分に溶離することができなくなるため, 応用範囲が限定されることがあった。

ICによる無機窒素成分の同時分析については, Niedzielskiら¹¹⁾およびItoら¹²⁾の報告がある。これらは, 陰イオン交換型カラムにより, NO_2^- および NO_3^- を交換分離し, 直接UV検出で計測した後, ネスラー法およびインドフェノール法を用いるポストカラム誘導体化により NH_4^+ を発色させ, もう一つのUV検出器により検出するものである。これらの分析方法は選択的であるものの, 他の共存イオン種を測定することができず, 誘導体化試薬の廃液処理の問題がある。

そこで, 本研究では, 上述のコンセプト (1本のカラム, 1種類の溶離液, 1個の検出器) を元に, 陰イオン交換カラムと塩基性溶離液を用い, 陽イオンをイオン排除分離, 陰イオンを陰イオン交換分離する新たな分離モード, イオン排除/陰イオン交換型IC (Ion-exclusion/anion-exchange chromatography: IEC/AEC) を開発し, 高塩濃度試料 (人工海水) 中の各無機窒素成分の同時定量に応用した。さらに, 人工海水中に高濃度の鉄イオンを含む試料からの窒素成分の同時定量を検討した。このときは, 鉄およびカルシウムなどの多価金属イオンの除去を目的として, 試料導入部にイミノ二酢酸固定相を有するChelex 100を充填したカラムを接続したオンラインプレカラム-IEC/AECを用いた。

2. 実験

2.1 試薬

試薬は全て和光純薬工業製 (Osaka, Japan) の特級を使用した。各標準試料のストック溶液は, 逆浸透膜を搭載した純水製造装置 (Millipore製WEX3) で得られた水 (以下,

純水) により 100 mol/m^3 に調製したものをを用い, 目的に合わせて適宜純水により希釈した。

2.2 装置

イオンクロマトグラフは, 送液ポンプ, デガッサー, カラムオープン, 試料導入部および導電率検出器が搭載されている東ソー製IC-2001を用いた。分析結果はTosoh IC-WSによって解析した。分離カラムは, カラムサイズ, イオン交換基の担体, 陰イオン交換基の種類, イオン交換容量などを比較するため, 東ソー製TSKgel Super-IC-AZ (column 1), TSKgel IC-Anion (column 2), TSKgel SAX (column 3), TSKgel DEAE-5PW (column 4) の4種類を用いた。なお, カラムの内訳についてはTable 1にまとめた。ガードカラムは各分離カラムと同じ交換樹脂を充填したもの ($10 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$) を用いた。なお, 分析に用いたカラムは測定前に溶離液によって30分間の平衡化を行った。そのほかの測定条件 (流速: 0.6 mL/min , カラム温度: 40°C , 試料注入量: $30 \mu\text{L}$) は統一して行った。

2.3 高塩濃度試料の調製および測定

高塩濃度含有試料として人工海水を用い, 文献13,14) を参考に調製した。このときのイオン組成は, $\text{NH}_4^+=0.47 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_2^-=0.61 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^-=0.47 \text{ mg/L}$ のほかに, $\text{Li}^+=0.20 \text{ g/L}$, $\text{Na}^+=23.9 \text{ g/L}$, $\text{K}^+=0.70 \text{ g/L}$, $\text{Mg}^{2+}=10.0 \text{ g/L}$, $\text{Ca}^{2+}=1.4 \text{ g/L}$, $\text{Cl}^-=32.3 \text{ g/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=3.6 \text{ g/L}$, ホウ酸イオン $=0.60 \text{ g/L}$ そして炭酸水素イオン $=20.8 \text{ mg/L}$ となっている。この人工海水試料を純水により500倍希釈した後, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- が各 $1\sim4 \text{ mg/L}$ になるように, NH_4NO_3 および NaNO_2 を添加し, 標準添加法により人工海水中の無機窒素成分の分離定量を行った。

2.4 高鉄濃度試料の調製および測定

上記2.3節の人工海水組成に塩化鉄 (III) を添加し, 純水により500倍希釈した。このとき, 500倍希釈した人工海水中には Fe^{3+} が 100 mg/L が含まれている。これに NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- が各 $1\sim4 \text{ mg/L}$ になるように, NH_4NO_3 および NaNO_2 を添加し, 標準添加法により高濃度の鉄を含む人工海水中の無機窒素成分の定量を行った。

この試料水中の鉄, MgおよびCaの除去を目的としたプレカラムは, BioRad Chelex100 ($75\sim150 \mu\text{m}$ wet bead size) を内径 $2.0 \text{ mm} \times$ 長さ 20 mm プラスチックカラムにカラム内体積の約70%充填したものを, 6方バルブ式の試料導入部に接続した (Fig. 1)。

あらかじめ, プレカラムの性能を調べるため, 分離カラ

Fig. 1. Schematic illustration of injection system with chelation column used for analysis of a water sample with iron matrix.

ムを接続せずに、フロー法で500倍希釈した高鉄濃度試料を導入し、 1 mol/m^3 LiOHで溶出された溶液を回収し、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} の除去率を、 Fe^{3+} に対して原子吸光光度計、 Mg^{2+} および Ca^{2+} に対して蛍光光度計により調べた。その結果、10回の繰り返し導入においても Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} をほぼ100%除去できることがわかった。

3. 結果と考察

3.1 陰イオン交換カラムによる NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- の溶出挙動

はじめに、4種類の陰イオン交換カラムによる NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- の溶出挙動について比較検討した。溶離液は 2.0 mol/m^3 LiOHとし、導入した試料は 0.1 mol/m^3 NH_4NO_3 、 0.1 mol/m^3 KCl、 0.1 mol/m^3 NaNO_2 の混合溶液とした。Fig. 2にそのイオンクロマトグラムを示す。この溶離液条件において、いずれのカラムも NH_4^+ とアルカリ金属イオン (Na^+ および K^+) との分離が得られた。すなわち、アルカリ金属イオンと NH_4^+ との分離は、カラムのサイズ、陰イオン交換基の種類および容量に依存することなく得ることができる。

また、陰イオンの分離では、column 1およびcolumn 2において、30分以内で NO_3^- まで分離・検出されたのに対し、column 3およびcolumn 4においては、陰イオンが80分の測定時間でも検出することができなかった。さらに、column 3およびcolumn 4に対し、溶離液のLiOHを 5 mol/m^3 まで増加させ、陰イオンの溶出を試みたが、いずれも硝酸イオンが溶出するまで約60分を要した。これより、column 3およびcolumn 4では、陰イオン交換容量がそれぞれ 1.0 eq/L および 0.1 eq/L と大きいため、陰イオンに対する保持力が強すぎるものと考えられる。また、陰イオン交換容量が最も小さいcolumn 2が、最も短い時間で NO_3^- まで溶出できることを考慮すると、IEC/AECの全体の溶出時間は陰イオン交換容量の大きさに依存するものと考察される。

Fig. 2. Ion-exclusion/anion-exchange chromatograms of Na^+ 、 NH_4^+ 、 NO_2^- and NO_3^- with elution of 2 mol/m^3 LiOH using different columns. Columns: column 1, TSKgel Super-IC-AZ; column 2, TSKgel IC-Anion; column 3, TSKgel SAX; and column 4, TSKgel DEAE-5PW. Details in each column can be seen in Table 1. Flow rate: 0.6 mL/min . Column temperature: 40°C . Injection volume: $30 \mu\text{L}$. Detector: conductivity. Peak identities: 1= NH_4^+ ; 2= Na^+ / K^+ and elution dip; 3= Cl^- ; 4= NO_2^- ; and 5= NO_3^- .

さらに、興味深いことに、column 2~4による陽イオンの溶出順がアルカリ金属イオンの後に NH_4^+ であったのに対し、column 1では、それとは逆の結果であった。そこで、column 1とcolumn 2を用い、溶離液のLiOHの濃度を変化させたときの NH_4^+ と Na^+ の溶出時間の変化を調べた。その結果、Fig. 3に示されるように、LiOHの濃度増加に伴って、column 2では Na^+ の溶出時間がほとんど変化せず、 NH_4^+ の溶出時間が増加したのに対し、column 1では NH_4^+ よりも Na^+ の増加が大きかった。

基本的に、イオン排除分離では、イオン交換基に対し、静電的反発が強いイオンが先に溶出されるため、強塩基性のイオンが弱塩基性のイオンよりも先に溶出される¹⁵⁾。また、溶離液の塩基性が強くなると弱塩基性のイオンは分子化するため、カラム内の陰イオン交換基に対する反発が弱くなり、その樹脂相に浸透しやすくなる。

一方、column 1では、 NH_4^+ に対してはイオン排除作用によるものと判断されるが、 Na^+ に対してはイオン排除作用とは異なる分離原理が機能しているものと予想する。今のところ、column 1の充填剤の合成段階において生じる副生成物（例えば、陽イオン性官能基の生成）と Na^+ や K^+ との相互作用と推測しているが、機構解明については追って報告したい。

しかし、column 1を用いたときの陽イオンの分離能はほかのカラムよりも大きく、全体の溶出時間も30分以内で達成できたことを考慮し、column 1を今回の最適な分離カ

Fig. 3. Retention times of Na^+ and NH_4^+ as function of LiOH concentrations in eluent on IEC/AEC. Columns: column 1, TSKgel Super IC-AZ; and column 2, TSKgel IC-Anion. Eluent: LiOH. Plot's identities: $\circ$, Na^+ ; and $\bullet$, NH_4^+ . Other conditions are same as in Fig. 2.

ラムとして以後の実験を行った。

3・2 溶離液による NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- の溶出挙動の変化

次に、強塩基性陰イオン交換樹脂カラム TSKgel Super IC-AZ (以下, column 1) を用い、溶離液を強塩基性の LiOH (2 mol/m^3) と KOH (2 mol/m^3), 弱塩基性トリエタノールアミン (TEA, 60 mol/m^3) としたときの陽イオンおよび陰イオンの溶出挙動を調べた。このとき、溶離液の pH は 11 になるように調整した。Fig. 4 に各イオンクロマトグラムを示す。全体的に分析対象イオンに対する溶出力は、強塩基性溶離液の方が強く、流速 0.6 mL/min において全体の溶出時間が約 40 分で達成された。また、各イオンの溶出順は、溶離液の種類に依存することなく、 $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ = \text{K}^+ < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{NO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-}$ となった。

上記について、 NH_4^+ に対する分離能および検出感度は、弱塩基性の TEA の溶離液が最も優れていたが、 HPO_4^{2-} と SO_4^{2-} が溶出するまで約 80 分以上と、1 回の測定にかなりの時間を要する。これより、強塩基性の溶離液に絞り、繰り返し測定における導電率検出での溶出時間とピーク面積の相対標準偏差 (RSD) を比較した。その結果、溶出時間については LiOH および KOH いずれもほぼ同程度 (RSD: $0.1 \sim 2.4\%$) であり、ピーク面積は KOH を溶離液に用いた際に RSD: $0.9 \sim 2.4\%$ と良好な値を示した。これより、本研究における最適な溶離液を KOH とした。

次に、上述と同様の混合試料を用い、溶離液中の KOH の濃度変化に伴う陽イオンおよび陰イオンの溶出挙動を調べたところ、流速 0.6 mL/min において最後に溶出される

Fig. 4. Ion-exclusion/anion-exchange chromatograms of inorganic anions and cations with different eluents. Column: column 1, TSKgel Super-IC-AZ. Eluent pH: 11. Peak identities: 1= NH_4^+ ; 2= Na^+/K^+ and elution dip; 3= Cl^- ; 4= NO_2^- ; 5= NO_3^- ; and 6= HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} . Other conditions are same as in Fig. 2.

Fig. 5. Changes of signal-to-noise ratio of NH_4^+ , NO_2^- , and NO_3^- as function of KOH concentration in eluent on IEC/AEC. Column: column 1, TSKgel Super-IC-AZ. Other conditions are same as in Fig. 2.

HPO_4^{2-} と SO_4^{2-} のピークは、KOH の濃度が 1 mol/m^3 において 72 分、 2 mol/m^3 において 39 分、 3 mol/m^3 において 28 分、 4 mol/m^3 において 24 分で検出された。すなわち、KOH の濃度が増加すると、陰イオン交換基周辺の OH^- の量も増加し、陰イオンとの相互作用が低下するため、溶出力は大きくなる¹⁶⁾。しかし、溶離液の KOH の濃度増加と共にベースラインノイズが上昇し、導電率に対する検出感度 (Signal) が減少する。その結果、Fig. 5 に示されるように、シグナル／ノイズ比 (S/N 比) が減少し、結果的に高感度な同時分析が望めなくなる。したがって、各イオンの溶出時間および検出感度を考慮し、最適溶離液条件を 2 mol/m^3 KOH とした。

以上、ここまで分離カラムおよび溶離液に関する条件設定を定め、そのときの NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- の繰り返し測定 ($n =$

Table 2. Analytical performances in the optimal conditions in this study.

Analyte	RSD [%; n = 5]		LOD at S/N = 3 [mmol/m ³]	Linear range in calibration curves [mol/m ³]	Correlation coefficient (r ²)
	Peak area	Retention time			
NH ₄ ⁺	3.38	1.28	5.30	0.05 – 1.0	0.9982
NO ₂ ⁻	2.82	0.94	2.17	0.05 – 1.0	0.9992
NO ₃ ⁻	3.46	0.95	3.83	0.05 – 1.0	0.9991

Table 3. Recoveries of NH₄⁺, NO₂⁻ and NO₃⁻ added in artificial seawater sample and RSD of the peak areas.

Analyte	Added [mg / L]	Found [mg / L]	Recovery [%]	RSD of peak area [%; n=10]
NH ₄ ⁺	1.00	0.957	96	2.8
NO ₂ ⁻	1.00	0.982	98	4.1
NO ₃ ⁻	1.00	1.006	101	4.5

5) における溶出時間およびピーク面積の相対標準偏差，検出限界 (S/N=3)，そして試料濃度 0.05 mol/m³ から 1.0 mol/m³ までの検量線の相関係数を Table 2 にまとめた。

これより，ピーク面積および保持時間の RSD については，いずれのイオンもイオンクロマトグラフィーの性能として求められる 5% 以下を示した。また，検出限界は，無機窒素性イオンが数十～数百 mmol/m³ レベルの範囲に含まれる河川水や雨水などの環境分析には対応可能であるが，外洋海水や汚染の少ない新鮮海水中の無機窒素性イオンの濃度は mmol/m³ 以下の極微量濃度であるため，その場合は標準添加法を導入し，定量することが望ましいものと考えられる。

3.3 高塩濃度含有試料中の無機窒素成分の分離定量

従来の導電率検出 IC において困難とされる高塩濃度試料への応用について，本研究で最適化した IEC/AEC を用い，標準添加法による無機窒素成分の定量を試みた。なお，高濃度の塩化物イオンから亜硝酸イオンを完全分離するため，流速を 0.6 mL/min から 0.4 mL/min にした。

Fig. 6 に，純水により 500 倍希釈した人工海水試料に NH₄⁺，NO₂⁻ および NO₃⁻ を各 1 mg/L になるように添加したときのイオンクロマトグラムを，Fig. 6 の右上に NH₄⁺ の分離を拡大したものを示す。これより，IEC/AEC によって，NH₄⁺，NO₂⁻ および NO₃⁻ が高濃度の Na⁺ や Cl⁻ の妨害を受けることなく分離検出されていることがわかった。示されたイオンクロマトグラムのベースラインの乱れは，高濃度の塩による影響であると思われるが，このときの回収率を求めると，Table 3 のように良好な結果であった。また，繰り返し測定によるピーク面積の RSD も 3 成分いずれも 5% 以内を示した。

なお，本研究では，人工海水の希釈率を 10 倍，100 倍，250 倍で行った結果，いずれも 3 成分の無機窒素を検出することが可能であったが，500 倍希釈した結果と比較してベースラインの乱れが大きくなり，溶出時間およびピーク面積の再現性が低下することがわかった。

さらに，500 倍希釈した人工海水に，NH₄⁺，NO₂⁻ および NO₃⁻ を 1～4 mg/L の範囲で添加し，標準添加法より各イオ

Fig. 6. Ion-exclusion/anion-exchange chromatograms of NH₄⁺, NO₂⁻ and NO₃⁻ in a 500-fold diluted artificial seawater sample. Concentration of analyte ions added in sample: 1 mg/L each. Columns: column 1, TSKgel Super-IC-AZ. Eluent: 2 mol/m³ KOH. Flow rate: 0.4 mL/min. Peak identities: 1=NH₄⁺; 2=alkaline metals and elution dip; 3=Cl⁻; 4=NO₂⁻; 5=NO₃⁻; and 6=SO₄²⁻. Other conditions are same as in Fig. 2.

ン成分の濃度を定量したところ，NH₄⁺ が 0.48 mg/L，NO₂⁻ が 0.64 mg/L および NO₃⁻ が 0.45 mg/L となり，調製時の濃度 (NH₄⁺: 0.47 mg/L; NO₂⁻: 0.61 mg/L; NO₃⁻: 0.47 mg/L) とほぼ一致していた。

3.4 高鉄濃度試料への応用

この実験は，土壌を塩酸処理したときの溶出液，製鋼分野ではコークス炉洗淨水中の NH₄⁺，鋼材の硝酸洗淨排水中の NO₂⁻，NO₃⁻ の測定など，高濃度の金属と塩を含む試料への応用を想定し，高濃度の鉄イオンを含む人工海水試料中の窒素成分の分離分析を行った。Fig. 7 は，Fe³⁺ を 100 mg/L 含む 500 倍希釈の人工海水試料に，NH₄⁺，NO₂⁻ および NO₃⁻ をおのおの 2 mg/L となるように添加したときのイオンクロマトグラムである。Fig. 7(A) は，プレカラムが接続されていないときのものであるが，ベースラインの乱れが非常に大きく，各イオンを定量することができなかった。これは，溶離液である 2 mol/m³ KOH の pH が 11 であるため，Fe³⁺ が不溶化し，陰イオン交換樹脂相－移動相 (溶

Fig. 7. Ion-exclusion/anion-exchange chromatograms of NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- in a 500-fold diluted artificial seawater sample with iron matrix in the absence (A) and the presence (B) of precolumn. Concentration of analyte ions added in sample: 2 mg/L each. Columns: precolumn, chelex column packed with Chelex 100; and separation column, column 1. Eluent: 2 mol/m³ KOH. Flow rate: 0.4 mL/min. Peak identities: 1= NH_4^+ ; 2=alkaline metals and elution dip; 3= Cl^- ; 4= NO_2^- ; 5= NO_3^- ; and 6= SO_4^{2-} . Other conditions are same as in Fig. 2.

離液)の平衡状態が不安定になったためであると考察される。一方, Fig. 7(B)は, キレート樹脂プレカラムを接続したときの結果である。これより, 比較的安定なベースライン分離ができ, 10回の繰り返し測定において, ピーク面積のRSDが2.1~3.7%の範囲となった。

また, 前節3・3と同様に標準添加法による定量を試みたところ, NH_4^+ が0.50 mg/L, NO_2^- が0.71 mg/Lおよび NO_3^- が0.49 mg/Lとなり, 鉄除去に伴い良好な結果を得ることができた。ただし, 20回以上の連続測定では, 急激にベースラインが不安定になり, プレカラムを接続していないときとほぼ同様の結果になった。

4. 結言

以上, 本研究では, 電荷の異なる無機窒素成分の同時分離を可能にするIEC/AECを新たに開発した。本法は, 選択的な NH_4^+ のイオン排除分離と NO_2^- および NO_3^- のイオン交換分離を同時に発現させることで, 高濃度の塩の妨害を受けずに定量できることを示した。また, キレートカラムを試料導入部に接続することにより, オンラインで鉄マトリックスを含む高塩分濃度含有試料への適用も可能にした。

今後の課題としては, 重金属マトリックス含有試料を, より多くの測定回数で安定に分析できるプレカラム法の開発があげられるが, キレート樹脂を充填したプレカラム法は, 分析結果への悪影響やカラムへのダメージなどを軽減できる有効な手段の一つであると結論する。

本研究は, 第16回鉄鋼研究振興助成「鉄鋼製造排水中に含まれる窒素化合物の高速同時定量システムの開発」により実施された研究であります。ここに深く謝意を表します。

文 献

- 1) 関東経済産業局編：東京湾の水環境改善に資するモデル実証事業創設基礎調査報告書, (2009), 1.
- 2) 日本工業規格：JIS G1228 鉄および鋼-窒素定量方法, (2006).
- 3) 日本工業規格：JIS K0102 工業排水試験方法, (2010).
- 4) H.Kitami and Y.Ishihara: *Bunseki Kagaku*, **58** (2009) 945.
- 5) K.Tanaka, K.Ohta, J.S.Fritz, S.Matsushita and A.Miyanaga: *J. Chromatogr. A*, **671** (1994), 239.
- 6) K.Tanaka, K.Ohta, P.R.Haddad, J.S.Fritz, A.Miyanaga, W.Hu and K.Hasebe: *J. Chromatogr. A*, **884** (2000), 167.
- 7) M.Mori, K.Tanaka, M.I.H.Helaleh, Q.Xu, M.Ikeda, Y.Ogura, S.Sato, W.Hu, K.Hasebe and P.R.Haddad: *J. Chromatogr. A*, **997** (2003), 219.
- 8) M.Mori, K.Tanaka, T.Satori, M.Ikeda, W.Hu and H.Itabashi: *J. Chromatogr. A*, **1118** (2006), 51.
- 9) K.Mori, T.Jinno, M.Ikeda, H.Tougeda and K.Tanaka: *Industrial Water*, **571** (2006), 61.
- 10) 日本工業規格：JIS R1704 ファインセラミックス-活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法 (2007).
- 11) P.Niedzielski, I.Kurzyca and J.Siepak: *Anal. Chim. Acta*, **577** (2006), 220.
- 12) M.Tanaka, H.Ohkuni, K.Adachi, T.Tsumura, K.Hirokawa and K.Ito: *Bunseki Kagaku*, **59** (2010), 879.
- 13) 牛尾和道, 木下貴一：特願平5-15874.
- 14) K.Fukushi, Y.Nakayama and J.Tsujimoto: *J. Chromatogr. A*, **1005** (2003), 197.
- 15) T.Tanaka: *Bunseki Kagaku*, **55** (2006), 275.
- 16) J.S.Fritz and D.T.Gjerde: *Ion Chromatography Third Edition*, Wiley-VCH, Weinheim, (2000), 115.