

高濃度塩化ナトリウム溶離液を用いる海水中のヨウ化物イオンのイオンクロマトグラフィー

伊藤 一明^①， 砂原 広志*

(1987 年 11 月 20 日受理)

海水中のヨウ化物イオン (I^-) をイオンクロマトグラフィー (IC) で直接定量するため、分離カラムとしてポリメタクリレート系ゲルを充てんした IC 用陰イオン交換カラム、検出器としてグラッシーカーボン (GC) を作用電極とする電気化学検出器 (+1.0 V *vs.* Ag/AgCl 電極) を用いた。溶離液として 0.1 M NaCl+5 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) が適正であった。GC 電極は 0.3 M リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) の流液下、+1.6 V (*vs.* Ag/AgCl 電極) で 5 分間、-1.0 V で 2 分間の定電位電解を 2~3 回繰り返して処理した。本法を 2 種類の海水 (瀬戸内海) に適用したところ、共存イオンと分離した I^- のクロマトグラムにより、20, 32 $\mu\text{g/l}$ の測定値を得た。 I^- の検出限界は 5 $\mu\text{g/l}$ ($S/N=2$) であった。

1 緒 言

電気伝導検出型のイオンクロマトグラフィーは mg/l レベルの無機イオンを同時に精度良く定量することができるため、Small¹⁾ の発表以降、上水、河川水、廃水などの種々な試料に適用されてきた²⁾³⁾。これらの測定に用いられる溶離液は、バックグラウンドの導電率を低くすることが必要である。このため、通常用いられる分離カラムは、イオン交換容量が低く (0.01~0.1 meq./g)、低濃度の溶離液を用いて試料中の対象イオンを分離定量できるものが推奨される。しかし、高濃度塩溶液中の微量なイオンを対象とした場合、分離カラムのイオン交換容量に対して共存イオンが過負荷になり、測定を妨害する。例えば、海水中の低濃度のヨウ化物イオン (I^-) の測定では、大過剰の共存イオン {塩分量 35‰ の海水: Cl^- =19300, SO_4^{2-} =2710, Br^- =67 (mg/kg) など} が妨害する。しかし、前処理カラムを用いても、 I^- を効率よく共存イオンと分離することは難しい。

そこで、本研究では海水中に共存する微量の I^- を定量するため、通常のイオンクロマトグラフ用分離カラムと電気化学的検出器を用いて検討した。この検出器に用いられているグラッシーカーボンの作用電極に、銀-塩化銀電極を参照電極として、+1.0 V の定電圧を印加すると、 I^- に対して選択的に高感度であり、大過剰の共

存イオン (Cl^- , SO_4^{2-} など) には感応しないので、微量の I^- を検出する溶離条件を検討したところ、高濃度の溶離液、0.1 M NaCl を用いて共存イオンと分離した I^- の良好なクロマトグラムを得ることができた。

2 実 験

2.1 装 置

イオンクロマトグラフ装置は、横河北辰電機製 IC 100 と東洋曹達工業製 CCPM マルチポンプを用いた。電気化学検出器 (ECD) は柳本製作所製 VMD-101A で、作用電極はグラッシーカーボン (3 mm i.d.)、参照電極は銀/塩化銀電極、対極はステンレス鋼パイプの 3 極法である。加電圧装置は、柳本製作所製 ボルトンメトリックアナライザー、P-1000 を用い、電位規制により +1.0 V (*vs.* Ag/AgCl 電極) の定電圧を印加し、対象イオンの酸化電流を検出した。

分離カラムは、横河北辰電機製 Yokogawa AX-1 {PAX-1 (50×4.6 mm i.d.) と SAX-1 (250×4.6 mm i.d.)}; 基材、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体; 交換容量、0.002 meq./g と東洋曹達工業製 TSKgel IC-Anion-PW (50×4.6 mm i.d.); 基材、ポリメタクリレート; 交換容量、0.03 meq./ml を用いた。溶離液の流量は、前者のカラムの場合は 2 ml/min で、後者のカラムの場合は 1.2 ml/min であった。試料注入量は 100 μl であり、測定は室温で行った。

2.2 試薬及び試料

溶離液は次の 4 種類を調製し検討した。① クエン酸三ナトリウムの溶離液は、0.1 M の水溶液をそのまま

* 広島大学工学部: 724 広島県東広島市西条町下見

2 mM, 5 mM に希釈して使用した. ② 10 mM フタル酸 (pH 6.5) 溶離液はフタル酸を溶解した後, 水酸化ナトリウムで pH 調整した. ③ 0.1 M クエン酸 (pH 6.5) はクエン酸を溶解した後, 水酸化ナトリウムで pH 調整した. ④ 0.1 M NaCl+5 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) 系溶離液は 2 M NaCl と 0.5 M リン酸ナトリウム (0.25 M NaH_2PO_4 +0.25 M Na_2HPO_4) を用いて調製した.

各陰イオンの標準液は, そのナトリウム塩を溶解した 50000~10000 mg/l の水溶液を, 適宜希釈して使用した. 人工海水は Lyman-Fleming の方法⁴⁾で調製した (塩分量 35‰: 主な陰イオンとして Cl^- =19300, SO_4^{2-} =2710, Br^- =67, HCO_3^- =142 mg/kg).

すべての溶液は特級試薬と脱イオン水を用いて調製した. 溶離液は使用前に減圧下で超音波洗浄器を用い, 約 10 分間脱ガスした後, 孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し使用した.

標準海水は, 英国標準海水 (Cl^- =19.3725‰, Institute of Oceanographic Sciences, England) と日本標準海水 (Cl^- =19.357‰, 日本学術会議標準海水検定委員会) を用いた. 実際試料は瀬戸内海の表層水をサンプリングし, 孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過した. 更に, 有機物を除去するために Sep-Pak C-18 カートリッジ (Waters Associates) を用いた.

2.3 グラッシーカーボン電極の前処理

グラッシーカーボン電極をダイヤモンドコンパウンドを用い, 鏡面状に研磨しただけでは, +1.0 V の印加電圧で使用すると感度が短期間に減少した. そこで, 0.3 M リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) の流液下 (0.5 ml/min) で, 銀/塩化銀電極に対して, +1.6 V で 5 分間, -1.0 V で 2 分間の定電位電解処理を 2~3 回行った.

3 結果及び考察

3.1 人工海水中の I^- の分離, 検出条件の検討

3.1.1 分離カラム, 溶離液 人工海水 (塩分量 35 ‰) 中の微量の I^- (0.1 mg/l) を分離, 検出する条件を検討するため, 分離カラムはイオンクロマトグラフィ (IC) 用陰イオン交換カラム, Yokogawa AX-1 と TSKgel IC-Anion-PW を用いた. 両者とも強塩基型イオン交換樹脂で交換容量は低い, 基材が Yokogawa AX-1 はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体, TSKgel IC-Anion-PW はポリメタクリレートであるため, 水和エネルギーの弱い I^- の溶出は通常の条件で遅れる. このため, IC で用いられている種々の有機酸系溶離液のうち, I^- に対して溶出力の強いクエン酸とフタル酸について検討した. クエン酸三ナトリウムの 2 mM (pH 7.3) と 5 mM (pH 7.9) において, Yokogawa AX-1

では, 保持容量がそれぞれ 35, 41 ml と大きく人工海水中の I^- (0.1 mg/l) を検出できなかった {この場合, 保持容量は人工海水中の I^- (1 mg/l) で決定し, 他の溶離液系にも同じ方法を用いた}. 一方, TSKgel IC-Anion-PW では, 保持容量がそれぞれ 11.4, 9.0 ml であり, 5 mM の溶離液で I^- (0.1 mg/l, ピーク電流 3.5 nA) を検出できたが, 溶離液濃度が低いために, ECD の検出感度が低かった. そして, 共存イオンによるクロマトグラムのテイリング部分と重なった. なお, 電気伝導度検出法では共存イオンの妨害により検出できなかった. 10 mM フタル酸 (pH 6.5) 溶離液では, Yokogawa AX-1 は保持容量 15 ml であり, I^- (0.1 mg/l) を検出できなかったが, TSKgel IC-Anion-PW では, 保持容量 8.0 ml で I^- (0.1 mg/l, ピーク電流 5 nA) を検出した. しかし, クエン酸溶離液と同様な低い検出感度であった. そこで, 微量の I^- の検出のために, 検出感度の向上, 共存イオンによる影響の除去, 保持容量の短縮を目的とし, 高濃度の溶離液, クエン酸と塩化ナトリウム溶液について検討した. 0.1 M クエン酸 (pH 6.5) の場合, Yokogawa AX-1 では保持容量 12 ml, TSKgel IC-Anion-PW では 7.1 ml であったが, 高いバックグラウンド電流のため I^- (0.1 mg/l) を検出できなかった. しかし, 0.1 M NaCl の場合, 両者の分離カラムにおいても共存イオンによる影響もなく, I^- のよいクロマトグラムを得ることができた. Yokogawa AX-1 では I^- (0.1 mg/l) の保持容量 7.8 ml, ピーク電流 7 nA, TSKgel IC-Anion-PW では保持容量 4.0 ml, ピーク電流 20 nA であった. そして, 後者のカラムに, 0.1 M NaCl に 5 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) を含む溶離液を用いると, 4.0 ml から 3.5 ml に保持容量が減少した. しかも, ピーク電流値が増加し (30 nA) 安定した. そこで, 以下の実験では, 分離カラムとして, TSKgel IC-Anion-PW, 溶離液として 0.1 M NaCl+5 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.7) を用いた.

3.1.2 印加電圧の選択 3.1.1 で述べたカラムと溶離液を用いて, I^- (0.1 mg/l) の検出に適正な印加電圧を検討した. Fig. 1 に示すように, +1.1 V (vs. Ag/AgCl 電極) で最大検出感度を得た. しかし, 印加電圧が +1.0 V (vs. Ag/AgCl 電極) 以上では, バックグラウンド電流が高くベースラインが不安定となった. しかも, 人工海水中の共存イオンの感度も上昇して, I^- との分離が十分でないことが分かった. 従って, 適正な印加電圧は +1.0 V (vs. Ag/AgCl 電極) であった.

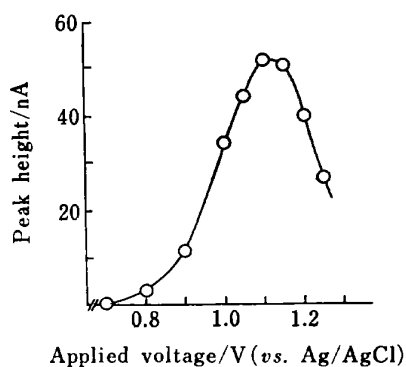


Fig. 1 Effect of applied voltage on peak height of iodide ion (0.1 mg/l)

Column: TSKgel IC-Anion-PW (50×4.6 mm i.d.); Eluent: 0.1 M NaCl+5 mM sodium phosphate buffer (pH 6.7); Flow rate: 1.2 ml/min

3.2 I⁻ の分離, 検出

3.1 で決定した測定条件を用い, Fig. 2 に示すように (a) 人工海水中と (b) 脱イオン水中の I⁻ (0.1 mg/l) のイオンクロマトグラムを得た。(a) の場合は (b) に比べると, ややブロードであり, 保持時間が約 0.1 分, ピーク電流値が約 17% 減少した。そして, Fig. 3 に示すように, I⁻ の濃度 (10 µg/l~0.1 mg/l) に対するピーク高さの検量線のこう配は, 脱イオン水中に比べて人工海水中で小さく, 人工海水中の I⁻ の検出

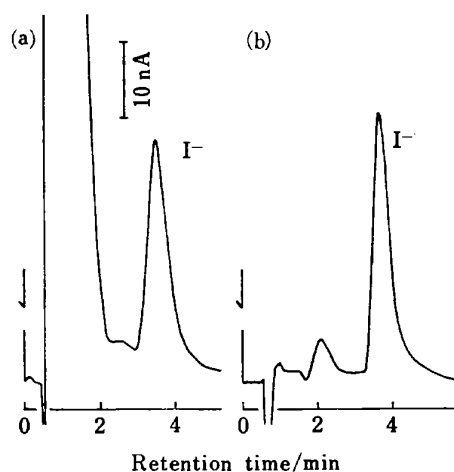


Fig. 2 Chromatograms of iodide ion (0.1 mg/l) (a) in artificial seawater (salinity 35‰), (b) in deionized water; Column: TSKgel IC-Anion-PW (50×4.6 mm i.d.); Eluent: 0.1 M NaCl+5 mM sodium phosphate buffer (pH 6.7); Flow rate: 1.2 ml/min; Detection: amperometry using a glassy carbon electrode (+1.0 V vs. Ag/AgCl); Sample volume: 100 µl

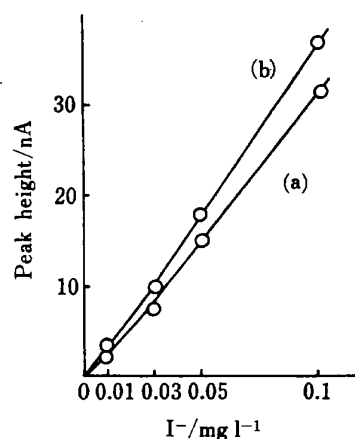


Fig. 3 Calibration curves of iodide ion

(a) in artificial seawater (salinity 35‰), (b) in deionized water

限界は 5 µg/l ($S/N=2$) であった。なお脱イオン水中の I⁻ (0.1 mg/l) の 5 回の測定値の相対標準偏差は 3.0% であった。

3.3 共存イオンの影響

Fig. 4 に電気化学的に活性な無機陰イオンのイオンクロマトグラムを示した。臭化物イオンを除いていずれも高感度であったが, I⁻ との分離は良好であり妨害しなかった。

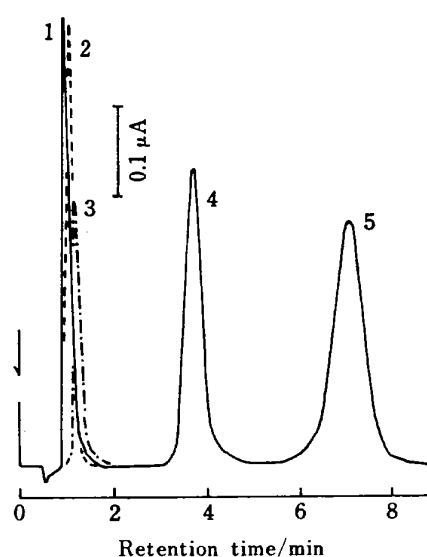


Fig. 4 Chromatogram of electroactive inorganic anions

1=S₂O₃²⁻ (1); 2=NO₂⁻ (0.5); 3=Br⁻ (100); 4=I⁻ (1); 5=SCN⁻ (1) (unit of concentration: mg/l). IC conditions were the same as Fig. 2.

Table 1 Analytical results of iodide ion in seawater

Sample	Iodide added/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Iodide found/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Recovery, %
Standard seawater (England)	—	6	—
	10	16	100
	30	35	97
Standard seawater (Japan)	—	10	—
	10	18	80
	30	38	93
Seawater† (Seto Inland Sea)			
No. 1	—	20	—
	10	32	120
	30	48	93
No. 2	—	32	—
	10	44	120
	30	65	110

† Collected at (No. 1) 33°59'N, 132°34'E; (No. 2) Karoto Beach, Kurahashi, Hiroshima (August 9, 1987).

3.4 海水中の I^- の定量

本法を2種類の標準海水と瀬戸内海の海水に適用した。又、それぞれの試料水に一定量の I^- を添加し回収実験を行った。その結果を Table 1 に示す。定量には、Fig. 2(a) の検量線を用いた。 I^- の濃度が低いために、回収率に少しばらつきが見られるが、満足すべき結果と思われる。これらの試料水のイオンクロマトグラムは人工海水と同じであり、妨害ピークは認められなかった。又、前処理カラム (Sep-Pak C-18) を用いなくても同じクロマトグラムが得られた。

(1985年10月, 日本分析化学会)
(第34年会において一部発表)

文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) 武藤義一, 及川紀久雄編: “イオンクロマトグラフィー”, (1983), (講談社).
- 3) 斎藤紘一訳: “イオンクロマトグラフィー”, (1985), (産業図書); {J. S. Fritz, D. T. Gjerde,

- C. Pohlandt: “*Ion Chromatography*”, (1982), Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH Heidelberg}.
- 4) J. Lyman, R. H. Fleming: *J. Mar. Res.*, **3**, 134 (1940).

☆

Ion chromatography of iodide ion in seawater using concentrated sodium chloride solution as eluent. Kazuaki ITO and Hiroshi SUNAHARA (Department of Environmental Science, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 724)

An ion chromatographic method for the determination of trace level iodide ion (I^-) in concentrated salt solutions which contain an excess of ions such as Cl^- , SO_4^{2-} is described. Ion chromatographic conditions were as follows: Separation column, TSKgel IC-Anion-PW (Toyo Soda; 50×4.6 mm i.d.; packing material, polymethacrylate; anion-exchange capacity, 0.03 meq./ml); Eluent, 0.1 M NaCl+5 mM sodium phosphate buffer (pH 6.7); Flow rate, 1.2 ml/min; Sample volume, 100 μl ; Detection, amperometry using a glassy carbon electrode as a working electrode (the applied potential +1.0 V vs. Ag/AgCl). Glassy carbon electrodes were pretreated by repeating anodization at +1.6 V (vs. Ag/AgCl) for 5 min followed by cathodization at -1.0 V for 2 min in a flow system (0.5 ml/min) of 0.3 M sodium phosphate buffer (pH 6.7). The iodide peak was sufficiently separated from those of electroactive inorganic anions ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , Br^- , SCN^-) and anions (Cl^- , SO_4^{2-} etc.) in artificial seawater (salinity 35‰). The detection limit of I^- in artificial seawater was 5 $\mu\text{g/l}$ ($S/N=2$). Relative standard deviation was 3.0% ($n=5$, $\text{I}^-=0.1 \text{ mg/l}$). The iodide peak in artificial seawater was a little broad compared to that in deionized water but the retention time was almost equal. The concentrations of I^- in two seawater samples (Seto Inland Sea) were 20 and 32 $\mu\text{g/l}$.

(Received November 20, 1987)

Keyword phrases

ion chromatography with amperometric detection; pretreatment of glassy carbon electrode; 0.1 M solution of sodium chloride as eluent; iodide ion in seawater.