

## 電気透析型サプレッサーを用いる陰イオンの導電率検出 イオンクロマトグラフィー

太田 一徳<sup>®</sup>, 松井 春夫, 田中 一彦\*

(1990年4月18日受理)

陽イオン交換膜を用いる電気透析法に基づく陰イオンクロマトグラフィー用のサプレッサーを開発した。このサプレッサーは陽イオン交換膜の外側に設置した電極間に定電位を印加して、電氣的に溶離液のサプレッションを行う装置で、従来までの拡散によるサプレッサーと比較して、より効果的なサプレッションを行うことが可能である。本法を炭酸塩系溶離液 (1.6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2.0 mM NaHCO<sub>3</sub>) を用いる陰イオンクロマトグラフィーに適用したところ、印加電位 5 V で、溶離液の導電率を約 570 μS/cm から約 13 μS/cm に減少させることができ、良好なクロマトグラムを得ることができた。本法は雨水とその土壌溶出液中の陰イオンの分析に対して良好に適用することができた。

### 1 緒 言

1975年, Small<sup>ら</sup><sup>1)</sup>により導電率検出イオンクロマトグラフィー (IC) が開発されて以来, 溶離液のバックグラウンド導電率を低減させると同時に, 溶質の導電率を増大させて検出感度の向上を図るサプレッサーの高性能化は, IC の高性能化を図るうえで重大な研究課題であった。

開発当初, サプレッサーはイオン交換樹脂を用いる充てんカラム方式が用いられたが, 分析時間が経過するにつれて樹脂の劣化や吸着などの問題が生じ, サプレッサーの再生操作が必要であった。

その後, イオン交換膜チューブを用いて, 再生操作なしに連続使用が可能なサプレッサーが Stevens<sup>ら</sup><sup>2)</sup>や Hanaoka<sup>ら</sup><sup>3)</sup>により開発されたが, チューブ内の死容積による分離能に問題があった。Stevens<sup>ら</sup><sup>4)</sup>や Dasgupta<sup>ら</sup><sup>5)</sup>はチューブ内に不活性なビーズやナイロン繊維を充てんして死容積を減ずる方法を各々考案し, その解決を図っている。

近年, イオン交換膜チューブの代わりに2枚の板状のイオン交換膜を用いるサプレッサーが開発され, 米国 DIONEX 社からマイクロメンブランサプレッサー (Micro Membrane Suppressor: MMS) の名称で市販されている。MMS は従来のチューブ方式のサプレッサー

と比較して, 死容積が小さく極めて分離能の良いクロマトグラムを得ることができ, 大きなイオン交換能力を有するためにこの配溶離が可能であるなどの利点を有しているが, 高価で, イオン交換能力についても検討の余地がある。

電気透析法を利用する高性能サプレッサーの開発に関する基礎的研究が, Ban<sup>ら</sup><sup>6)</sup>や Jansen<sup>ら</sup><sup>7)</sup>により行われた。Ban<sup>ら</sup><sup>6)</sup>は陽イオン交換膜チューブを用いて2重管を作製し, 電気透析法を組み合わせる方法を考案し, Strong<sup>ら</sup><sup>8)</sup>によりその改良の研究が進められた。しかしながら, その構造は複雑であり一般的ではない。Jansen<sup>ら</sup><sup>7)</sup>は, 同種の2枚の板状イオン交換膜と電気透析法を組み合わせる方法を考案した。このサプレッサーは, 構造が簡単であるが, 高い透析電位 (220 V) を必要としており, イオン交換膜の劣化などの問題が考えられる。Tian<sup>ら</sup><sup>9)</sup>はイオン交換膜間にイオン交換樹脂を充てんし, 4 V 程度の透析電位でサプレッションを行っているが, 死容積が大きくピークの分離能に大きな問題があった。

そこで著者らは, 前述の電気透析法による問題点を解決するため, 低い透析電位で大きなイオン交換能力を有し, 簡単な構造で死容積の小さな新規の電気透析型サプレッサー (electrodialytic membrane suppressor; EDMS) を開発し, この装置の特性及び最適条件について種々検討し, 2, 3 の実際試料に適用したところ, 本法が雨水や土壌溶出水中の陰イオン性の酸性雨成分の分離

\* 工業技術院名古屋工業技術試験所: 462 愛知県名古屋  
市北区平手町 1-1

及び定量に良好に適用できたので報告する。

## 2 EDMS の原理

従来までのサプレッサーは、イオンの拡散現象を利用して対し、EDMS は電氣的にイオンを強制移動させ、より効果的にサプレッションを行う装置である。Fig. 1 に示すように本研究で開発した EDMS は、従来のイオン交換膜シート方式のサプレッサーのイオン交換膜の外側に陽・陰極を設置した構造である。

電極間に電位を印加すると、溶離液中の陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に向かって移動する。イオン交換膜として水素型陽イオン交換膜を用いると、陽イオンはイオン交換膜を通過して陰極側の硫酸再生液に移動するが、陰イオンはイオン交換膜より電氣的に反発され膜を通過し移動することができない。この結果、陽イオンは水素イオンとイオン交換され、溶離液は低導電率のものとなりサプレッションが行われる。

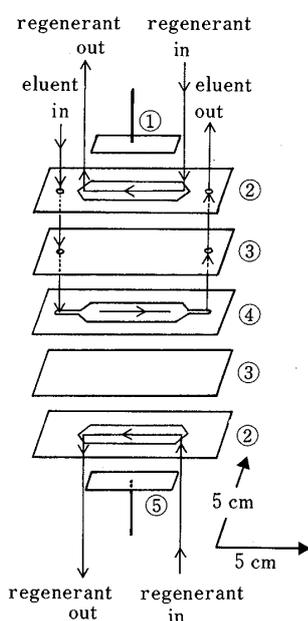


Fig. 1 Structure of electro-dialytic membrane suppressor (EDMS)

① anode (dimensionary stable electrode: DSE); ② regenerant flow passage (made of 1 mm thickness silicon rubber plate); ③ cation-exchange membrane (Tosoh); ④ eluent flow passage (made of 0.5 mm thickness silicon rubber plate including TB 50 nylon mesh plate (NBS Kogyo)); ⑤ cathode (stainless steel 316: SUS316)

## 3 実 験

### 3.1 EDMS

本研究で開発した EDMS は、Fig. 1 に示す構造で、東ソー製 IE-LMS 型電気透析セル (陽極: dimensionally stable electrode, DSE; 陰極: SUS316)、及び菊水電子製 PAB 18-3A 型直流安定電源で構成した。透析セルは、2枚の東ソー製フッ素系陽イオン交換膜とシリコンゴム板で構成し、外側に二つの再生液流路とイオン交換膜に挟まれた溶離液流路を有する。溶離液流路には、死容積を減ずるために NBS 工業製 TB60 型ナイロン製メッシュ板を挿入した。この結果、透析セルの死容積を約 320  $\mu\text{l}$  から約 250  $\mu\text{l}$  に減少することができた。

### 3.2 イオンクロマトグラフ

本研究で使用したイオンクロマトグラフは東ソー製 CCPM 型送液ポンプ (樹脂仕様)、CO-8000 型カラム恒温槽、CM-8000 型導電率検出器、Reodyne 製 7125 型インジェクター (樹脂仕様、注入体積 100  $\mu\text{l}$ )、SIC 製 Chromatocorder 12 型インテグレーター、EDMS で構成した。分離カラムは東ソー製陰イオン分析カラム TSKgel IC-Anion-PW<sub>XL</sub> (粒径 6  $\mu\text{m}$ , 内径 4.6 mm, 長さ 35 mm) を用いた。

### 3.3 試 薬

試薬はすべて和光純薬工業製の特級品を用いた。溶離液は炭酸塩又は水酸化ナトリウム水溶液を用い、1 ml/min とした。再生液は 25 mM 硫酸水溶液を用い、2 ml/min とした。

## 4 結果と考察

### 4.1 EDMS への印加電位と溶離液の導電率の関係

印加電位と炭酸塩系溶離液の導電率の関係について検討し、EDMS のサプレッション能力を評価した結果を Fig. 2 に示す。

溶離液の導電率は EDMS への印加電位を増大させることにより減少し、ある電位以上でほぼ一定の値を示した。この電位は、溶離液の陽イオン交換反応がほぼ完全に行われ、炭酸塩が炭酸に変換されサプレッションが完了するために必要な最低電位であると考えられる。

炭酸塩系の基準濃度の溶離液 (1.6 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2.0 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) では、溶離液自身の導電率は約 570  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であったが、印加電位 0 V (従来型のメンブランサプレッサーに相当する) では約 42  $\mu\text{S}/\text{cm}$  に、印加電

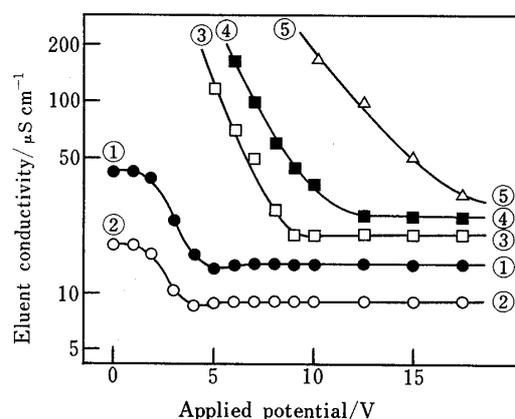


Fig. 2 Effect of applied potential of EDMS on eluent conductivity

Eluent: sodium carbonate/sodium hydrogen carbonate, 1 ml/min. Eluent concentration: ① 1.6 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2.0 mM  $\text{NaHCO}_3$  (Standard), ② Standard $\times$ 0.5, ③ Standard $\times$ 2, ④ Standard $\times$ 3, ⑤ Standard $\times$ 4. Regenerant: 25 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 ml/min; Temperature of EDMS: 35°C

位 5 V 以上では約 13  $\mu\text{S}/\text{cm}$  とほぼ一定の値を示し, 良好なイオン交換反応が進行し, EDMS が高いサプレッション能力を有することを示すと同時に, イオン交換膜を通して再生液中の硫酸イオンの漏出が極めて少ないことを示唆している。

一方, 水酸化ナトリウム溶離液を用いた場合も, 炭酸塩系溶離液の結果と同様に, 溶離液の導電率は印加電位の増大により減少し, ある電位以上では一定となり, 溶離液の水酸化ナトリウムから水が生成し, サプレッションが行われたことを示した。

サプレッションに必要な電位は, 溶離液の濃度が大きくなるに従って増大した。これは, 透析セル内で, 一定時間内に, より高濃度の溶離液のサプレッション (陽イオン交換) を行うためには, イオンの移動度を増大させる必要があり, より大きな電位の印加が必要となるためと考えられる。

印加電位 0~18 V の範囲で, 本研究で開発した EDMS は, 炭酸塩系溶離液では基準溶離液の約 4 倍 (6.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /8 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) まで, 水酸化ナトリウム溶離液では約 30 mM まで各々サプレッションが可能であった。

## 4.2 EDMS の陽イオン交換反応の化学量論的關係に関する検討

### 4.2.1 陽イオンの影響 種々の陽イオンが対イオ

Table 1 Effect of counter cations of nitrate ion on cation-exchange reaction in EDMS

Compound used <sup>a)</sup>	Relative peak area <sup>b)</sup>
$\text{HNO}_3$	1.00 (standard)
$\text{LiNO}_3$	0.98
$\text{NaNO}_3$	1.00
$\text{KNO}_3$	1.03
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.99
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1.04
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.95
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.96

a)  $\text{HNO}_3$  is produced for all compounds. b) Average value of 5 replicate. The R. S. D. was less than 0.5% for all compounds. Eluent: 5 mM  $\text{NaOH}$ , 1 ml/min; Regenerant: 25 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 ml/min; Applied potential of EDMS: 7.5 V; Temperature of EDMS: 35°C; Injection volume: 100  $\mu\text{l}$ ; Sample concentration: 0.1 mN for each nitrate ion

ンとして存在する場合, EDMS 内のイオン交換反応の化学量論的關係について, アルカリ金属, アルカリ土類金属及びアンモニウムイオンの硝酸塩を用いて検討した。試料溶液による負のディップの影響を除くため, 溶離液として 5 mM 水酸化ナトリウムを用い, FIA 法により検討した結果を Table 1 に示す。試料として硝酸を注入したときのピーク面積を 1.00 とした場合, 上記のすべての硝酸塩の相対ピーク面積は 0.95~1.04 を示し, ほぼ定量的に陽イオン交換が進行し, 各硝酸塩から硝酸が生成していることを示した。この結果, EDMS による陽イオン交換反応は, 陽イオンの種類に影響されることなくほぼ定量的に進行していることを示した。

**4.2.2 陰イオンの影響** EDMS における試料陰イオンの陽イオン交換反応に対する影響について, 3 種の陰イオン (塩化物, 硝酸, 硫酸) 及びそのナトリウム塩を用いて検討した結果を Table 2 に示す。これらの試料では, ナトリウム塩型/酸型の当量当たりのピーク面積比はほぼ等しく, 各々対応する酸が生成していることを示した。この結果, EDMS によるイオン交換反応は陰イオンの形態に影響されることなくほぼ定量的に進行していることを示した。

### 4.3 試料濃度と検出器応答の關係

溶離液として基準濃度の炭酸塩溶離液を用いて, 印加電位 5 V で, 試料 ( $\text{NaCl}$  を溶離液に溶解したもの) の濃度と導電率検出器応答の關係を検討したところ, 約 30 mM まで良好な直線關係が成立し, 試料から定量的に

Table 2 Effect of anions on conductivity enhancement by cation-exchange reaction in EDMS

Injected sample	Detected as	Relative peak area <sup>†</sup> (salt-form/acid-form)
NaNO <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	1.00
NaCl HCl	HCl	0.97
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.97

<sup>†</sup> Average value of 5 replicate. The R. S. D. was less than 0.5% for all injected samples. Sample concentration: 0.1 mN for each anion. The other experimental conditions were the same as in Table 1.

塩酸が生成していることを示した。

#### 4.4 サプレッサー型 IC への適用

**4.4.1 EDMS の最適印加電位の決定** EDMS を サプレッサー型 IC に適用するために、基準濃度の炭酸塩系溶離液を用いた場合の EDMS への最適印加電位を、印加電位と溶離液の導電率、ノイズレベル及び試料のピーク高さの点から検討した。印加電位 0~15 V における溶離液のノイズレベル及びピーク高さの間の関係を Fig. 3 に示す。印加電位と溶離液の導電率の間の関係は Fig. 2 に示したように印加電位 5 V 以上ではほぼ一定の値 (約 13  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) を示し、ノイズレベルも同様に 5 V 以上ではほぼ一定の値を示した。一方、試料のピーク高さは印加電位 5~6 V 間で最大値を示すが、それ以上の電位では徐々に減少した (ピーク面積についても同様な傾向が認められた)。この理由は明らかではないが、印加電位の増大によりピークがブロードになり、保持時間もわずかに増大する傾向が見られることから、EDMS の透析セル内 (陽イオン交換膜上) で何らかの保持 (吸着) 機構が生じ、試料のピーク高さ (ピーク面積) の減少が起こったものと考えられる。

以上の結果、EDMS への最適印加電位は 5~6 V であると考えられた。

**4.4.2 標準試料への適用** 前述の最適検出条件下で得られた  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  を含む標準試料のクロマトグラムは Fig. 4 に示すように、良好な分離・検出結果であった。ピーク高さによる再現性は、すべての陰イオンについて相対標準偏差 1.0% 以下 ( $n=10$ ) と良好な結果であった。ピーク高さによる強酸の陰イオンの検量線は、少なくとも 0.5

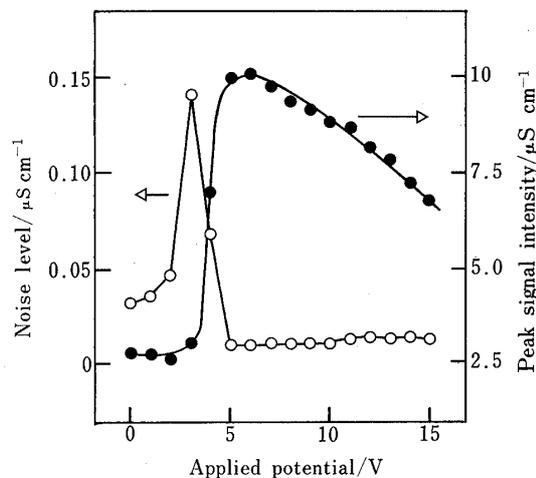


Fig. 3 Effects of applied potential of EDMS on eluent noise level and peak signal intensity

Eluent: 1.6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2.0 mM NaHCO<sub>3</sub>, 1 ml/min; Regenerant: 25 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 ml/min; Column: TSKgel IC-Anion-PW<sub>XL</sub> (4.6 mm i.d.×35 mm long); Temperature of column and EDMS: 35°C; Injected sample: 0.1 mM NaCl; Injection volume: 100  $\mu\text{l}$

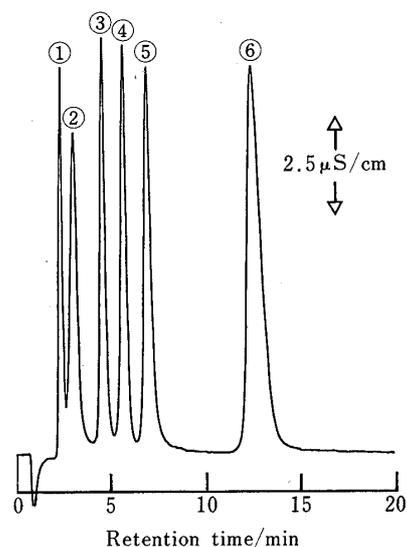


Fig. 4 Ion chromatogram of 6 common anions

Applied potential of EDMS: 5 V; Peaks (concentration): ①  $\text{Cl}^-$  (0.1 mM), ②  $\text{NO}_2^-$  (0.2 mM), ③  $\text{NO}_3^-$  (0.15 mM), ④  $\text{PO}_4^{3-}$  (0.2 mM), ⑤  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.1 mM), ⑥  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (0.2 mM). The other chromatographic conditions were the same as in Fig. 3.

mM まで良好な直線性を各々示した。検出限界 ( $S/N=3$ ) は、 $\text{Cl}^- = 0.32 \mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_2^- = 0.78 \mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_3^- = 0.45 \mu\text{M}$ ,  $\text{PO}_4^{3-} = 0.61 \mu\text{M}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 0.33 \mu\text{M}$

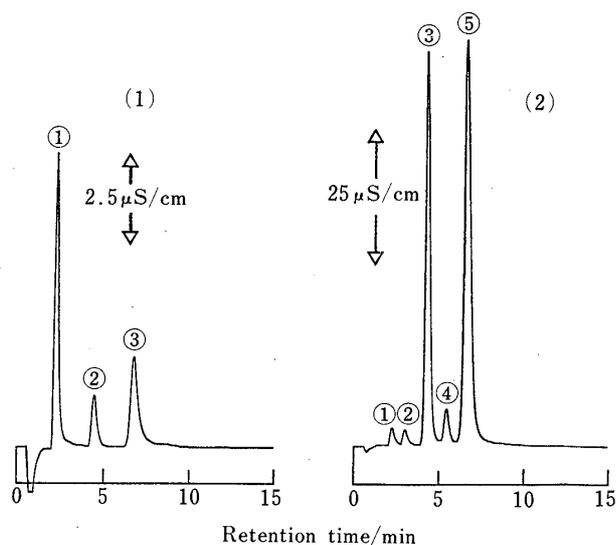


Fig. 5 Ion chromatograms obtained for rain and soil waters.

(1) rain water (pH 5.75); Peaks (concentration): ①  $\text{Cl}^-$  (2.9 ppm), ②  $\text{NO}_3^-$  (1.4 ppm), ③  $\text{SO}_4^{2-}$  (2.8 ppm). (2) Soil water (pH 7.60); Peaks (concentration): ①  $\text{Cl}^-$  (1.5 ppm), ②  $\text{NO}_2^-$  (3.4 ppm), ③  $\text{NO}_3^-$  (65.8 ppm), ④  $\text{PO}_4^{3-}$  (15.0 ppm), ⑤  $\text{SO}_4^{2-}$  (48.3 ppm). The other chromatographic conditions were the same as in Fig. 4.

及び  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0.65 \mu\text{M}$  であった。

**4・4・3 実際試料への適用** EDMS を用いる陰イオン IC を雨水及びその土壤溶出水などの実際試料に適用した。試料は 1989 年 11 月 6 日に当所に降雨した雨水 (pH 5.75) 及び土壤溶出水 (pH 7.60) であり、遠心分離後の上澄み液を孔径  $0.22 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて濾過した後、IC 装置に注入した。これらのクロマトグラムを Fig. 5 に示す。この結果、従来のサプレッサー型 IC (横河電機製 IC-200 型) と同様のクロマトグラムを得ることが可能であると判明した。

以上の結果、本研究で開発した EDMS は、小さな透析電位下で従来の MMS よりも高効率な透析能力を有し、イオン交換膜からの硫酸の漏出の極めて少ない高性能なサプレッサーであり、陰イオンの導電率検出 IC に良好に適用可能なことが判明した。

本研究を行うに当たり、ご指導・ご協力賜りました東ソー株式会社東京研究センターの方々に深謝します。

(1989 年 10 月, 第 6 回イオンクロマトグ  
ラフイー・フォーラムにおいて一部発表)

## 文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) T. S. Stevens, J. C. Davis, H. Small: *Anal. Chem.*, **55**, 1488 (1981).
- 3) Y. Hanaoka, T. Murayama, S. Muramoto, T. Matsuura, A. Nanba: *J. Chromatogr.*, **239**, 537 (1982).
- 4) T. S. Stevens, G. L. Jewett, R. A. Bredeweg: *Anal. Chem.*, **56**, 1206 (1984).
- 5) P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **56**, 96 (1984).
- 6) T. Ban, T. Murayama, S. Muramoto, Y. Hanaoka: U. S. Patent 4, 403, 039 (1983).
- 7) K. H. Jansen, K. H. Frischer, B. Wolf: U. S. Patent 4, 459, 357 (1984).
- 8) D. L. Strong, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **61**, 939 (1989).
- 9) Z. W. Tian, R. Z. Hu, H. S. Lin, J. T. Wu: *J. Chromatogr.*, **439**, 159 (1988).

## Anion chromatography with conductometric detection using electroalytic membrane suppressor.

Kazutoku OHTA, Haruo MATSUI and Kazuhiko TANAKA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462)

A new type electroalytic membrane suppressor (EDMS) based on electrolysis with cation-exchange membrane at constant applied potential has been developed for anion chromatography with conductometric detection. The EDMS consists of an anode, a cathode, a cation-exchange membrane in the  $\text{H}^+$ -form, and a sulfuric acid regenerant flow passage. When carbonate/hydrogen carbonate eluent and sample anions were introduced into the EDMS, the eluent and sample anions were converted to carbonic acid and the corresponding acids, respectively, by the  $\text{H}^+$  ion of the regenerant through the cation-exchange membrane. When  $1.6 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/2.0 \text{ mM NaHCO}_3$  eluent was used for the anion chromatography using the EDMS, the eluent conductivity decreased from about  $570$  to  $13 \mu\text{S}/\text{cm}$ , with enhancement of conductivity for the anions, at applied potential of approximately  $5 \text{ V}$ . The use of EDMS showed much smaller eluent conductivity in comparison with that ( $42 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) by the conventional cation-exchange membrane suppressor. The EDMS was successfully applied to the anion chromatographic determination of several anions in rain and soil waters.

(Received April 18, 1990)

## Keyword phrases

anion chromatography; conductometric detection; electroalytic membrane suppressor; rain water; soil water.