

## 技術論文

イオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーによる陶磁器  
ゆう薬原料中に含まれる陰イオン及び陽イオンの同時定量池戸みかる<sup>1,2</sup>, 森 勝 伸<sup>2</sup>, Qun XU<sup>2</sup>, 埤田 博史<sup>2</sup>,  
佐藤 真治<sup>3</sup>, 古月 文志<sup>4</sup>, 田中 一彦<sup>®1,2</sup>Simultaneous determination of anions and cations in a raw material of  
ceramic glaze by ion-exclusion/cation-exchange chromatography with  
a weakly acidic cation-exchange resinMikaru IKEDO<sup>1,2</sup>, Masanobu MORI<sup>2</sup>, Qun XU<sup>2</sup>, Hiroshi TAODA<sup>2</sup>,  
Shinji SATO<sup>3</sup>, Wenzhi HU<sup>4</sup> and Kazuhiko TANAKA<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Graduate School of Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-0027<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Seto, 110, Nishiibara-cho, Seto-shi, Aichi 489-0884<sup>3</sup> Tosoh Corporation, 4560, Kaisei-cho, Shunan-shi, Yamaguchi 746-8501<sup>4</sup> Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Kita 10-Nishi 5, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

(Received 18 July 2003, Accepted 1 September 2003)

A simple, selective, and sensitive method for the simultaneous determination of anions, such as sulfate, nitrate, and chloride ions, and cations, such as sodium, ammonium, potassium, magnesium, and calcium ions, in aging water extracted from a raw material of ceramic glaze was investigated using ion-exclusion/cation-exchange chromatography with conductimetric detection on a weakly acidic cation-exchange resin column (Tosoh TSKgel Super IC-A/C) and a tartaric acid/crown ether eluent. With the weak-acid eluent (tartaric acid), both anions and cations were separated simultaneously and selectively, based on the ion-exclusion and cation-exchange mechanism. Owing to the presence of H<sup>+</sup> ions in the tartaric acid eluent, the conductimetric detector response was positive for the anions and negative for the cations. Using a 7 mM tartaric acid/3.5 mM 18-crown-6 at 1 ml/min, a good simultaneous separation and detection was achieved in about 7 min. This method was successfully applied for the simultaneous determination of several anions and cations in aging water samples extracted from the raw material of a ceramic glaze.

**Keywords** : Ceramic glaze; Ion-exclusion/cation-exchange chromatography; Simultaneous determination; Inorganic anions and cations.

## 1 緒 言

陶磁器ゆう薬の特性を左右する主な因子は、その主成分である粘土鉱物そのものの表面状態のほか、粘土粒子の表面の吸着する陽イオンや共存する可溶性塩類及び有機物等の影響が挙げられており、これらは既に土壤化学や粘土化学の研究分野においてそのメカニズムの解明が進められて

<sup>1</sup> 中部大学大学院工学研究科: 487-0027 愛知県春日井市松本町1200<sup>2</sup> 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター: 489-0884 愛知県瀬戸市西茨町110<sup>3</sup> 東ソー株式会社科学計測事業部: 746-5801 山口県周南市開成町4560<sup>4</sup> 北海道大学大学院地球環境科学研究科: 060-0810 北海道札幌市北区北10条西5丁目

いる<sup>1)~4)</sup>。従来、長石、陶石、石灰石及び木灰のような天然原料や炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムなどの合成原料がゆう薬の原料として用いられており、その品質管理のためには、用いるゆう薬原料の選定、精製、調合、焼成等のプロセスの把握とその管理が重要である<sup>5)~10)</sup>。その中で、陶磁器ゆう薬原料の品質管理項目として、ゆう薬の溶解度合い及び表面状態に大きな影響を及ぼすイオン種の濃度管理があり、現在、ゆう薬原料中に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの濃度が主に管理されている。しかしながら、これら金属陽イオンの対イオンである陰イオンの把握はほとんどなされていないのが現状である。

そこで、天然ゆう薬原料の品質管理を行う上で重要な役割を果たす陽イオン（ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオン）とその対イオンである陰イオン（硫酸、塩化物及び硝酸イオン）の選択的な同時分離計測を可能にするために、種々な環境水の水質モニタリングに有用な導電率検出器を用いたイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィー<sup>11)~13)</sup>を導入した。

本研究においては、陰及び陽イオンの高感度で高分解能な同時分離計測を可能にするために、陽イオン交換樹脂の粒径及びその交換容量の観点から種々検討し、これらの結果に基づいて得られた最適分離条件下でゆう薬原料中の陰及び陽イオンの同時分離計測に応用したところ、典型的な天然ゆう薬原料である長石（釜戸、平津、福島、大和及び大平長石）及び木灰中には、3種類の陰イオン（硫酸、塩化物及び硝酸イオン）と4種類の陽イオン（ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオン）が含まれることが明らかとなり、この方法が天然ゆう薬原料の水ひ（鍍）処理過程における溶出挙動の把握に有用であることが分かったので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

陰及び陽イオンの同時分離計測は、導電率検出器を備えた東ソー製のIC-2001型イオンクロマトグラフを用いて行い、得られたデータの解析・管理は、専用のIC-WS型ワークステーションによって行った。

試料注入量は30  $\mu$ l、カラム温度は40 $^{\circ}$ C、分離液流量は1 ml/minとした。

分離液及びゆう薬原料の水ひ処理過程水のpHは、東亜電波工業製のポータブル型pHメーター（HM-14P）を用いて各々測定した。

### 2.2 分離カラム

用いた分離カラムは、ポリメタクリレートマトリックスとする東ソー製弱酸性陽イオン交換樹脂カラム

Table 1 Chemical composition of several feldspars used as raw material of ceramic glaze

Compound	Ceramic glaze, %				
	A <sup>24)</sup>	B <sup>7)</sup>	C <sup>24)</sup>	D <sup>23)</sup>	E <sup>24)</sup>
SiO <sub>2</sub>	66.01	68.92	76.80	67.97	67.78
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.31	18.21	13.10	18.31	17.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.18	0.07	0.07	—
CaO	0.81	0.80	0.54	0.28	0.62
MgO	0.01	0.15	0.03	0.01	0.03
K <sub>2</sub> O	10.57	6.88	5.25	6.41	9.50
Na <sub>2</sub> O	3.50	5.04	3.27	5.87	3.51
Ig. loss	0.20	0.40	0.24	0.48	1.14

A: Ohira feldspar; B: Yamato feldspar; C: Kamado feldspar; D: Hiratsu feldspar; E: Fukushima feldspar; Ig. loss: Ignition loss

(TSKgel Super IC-A/C, 内径: 6 mm, カラム長さ: 15 cm 及び粒子径 3  $\mu$ m) である。

分離カラム内の陽イオン交換樹脂のイオン交換容量が0.05, 0.1, 0.15 及び 0.2 meq./ml のものを各々使い、陰及び陽イオンの同時分離挙動について比較検討した。また、これらの分離カラムは、1 M 硫酸により H<sup>+</sup>型として用いた。

### 2.3 試薬及び分離液

陰及び陽イオンの標準試薬として用いた試薬は、すべて和光純薬製の特級品であり、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩化カルシウムをそれぞれイオン交換後の蒸留水に溶かして0.1 M 水溶液に調製し、適宜希釈して使用した。

分離液として用いた試薬はすべて和光純薬製の特級品であり、強酸性で疎水的性質を有する芳香族カルボン酸であるスルホサリチル酸、弱酸性で親水的性質を有する脂肪族カルボン酸である酒石酸とマロン酸及び弱酸性で疎水的性質を有する芳香族カルボン酸のサリチル酸及びフタル酸である。また、1価陽イオンの分離能の向上を図るために、1価陽イオンに対して錯形成能を有する18-クラウン-6を使用した<sup>14)~18)</sup>。

### 2.4 ゆう薬原料の調製

本研究において用いたゆう薬原料は、Table 1 に示す化学特性を有する5種類の長石（大和長石、平津長石、大平長石、釜戸長石及び福島長石）と1種類の天然木灰であり、これらはすべて常温乾燥させたものを窯業原料業者から購入したものである。

長石試料においては、試料の200 g に800 ml の蒸留水に加え、ガラス棒で十分にかくはん・分散した後、更に原料の粒度をできる限り均一化するために、粉碎かくはん機

(ヤマト科学製, LK-21 型) によって粉碎処理 (水簸処理) を 10 分間行った. 一方, 木灰試料においては, 試料の 100 g に 900 ml の蒸留水に加えた後, ガラス棒により十分にかくはん・分散し, 水簸処理を行った.

これら水簸処理過程における 4, 7, 10, 15 及び 20 日経過後に試料採取を行い, メンブランフィルター (Advantec 製: 孔径 0.20  $\mu\text{m}$ ) を用いて固形物を除去後, 適宜希釈したものをイオンクロマトグラフの分離カラム内にオートサンプラーを用いて導入し, イオンクロマトグラムを得た.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 陽イオン交換容量の影響

溶離液として 1 mM スルホサリチル酸を用い, 陰及び陽イオンの保持容量 ( $V_R$ ) における陽イオン交換容量 (0.05, 0.1, 0.15 及び 0.2 meq./ml) の影響について検討した. その結果, Fig. 1 に示すように, 陰イオンの保持容量は, 陽イオン交換容量の低い分離カラムほど増大することが分かった. この増大は, 低交換容量の分離カラムほど弱酸性陽イオン交換基であるカルボキシル基の水素イオン濃度が低いために, 試料陰イオン (酸) との静電的反発が小さくなり, 結果的にドナン膜平衡に基づいて陰イオン (酸) の樹脂相への浸透作用が増大したためである<sup>11)</sup>.

一方, 陽イオンの保持容量は, 陽イオン交換容量が高い分離カラムほど増大した. この増大は, 陽イオンの分離が陽イオン交換基であるカルボキシル基の水素イオンとのイオン交換反応に基づくため, 高い交換容量を有する分離カラムほど効率よく陽イオン交換反応が進行したためである<sup>11)</sup>.

本法においては, 陰イオンのイオン排除作用と陽イオンのイオン交換作用の両方をほどよく機能させるような陽イオン交換容量を有する分離カラムが必要であったことから, Fig. 1 の結果から明らかのように, 最適な分離カラムの交換容量は 0.1 meq./ml であると判断された.

そこで, 以下の陰及び陽イオンの同時分離条件の最適化にかかわる実験では, この分離カラムを用い, 種々な溶離液条件について検討を行った.

#### 3.2 溶離液の選択

陽イオン交換容量が 0.1 meq./ml の分離カラムを用い, 陰及び陽イオンの分離能, 導電率検出器応答及び溶離液ごとのシステムピーク (溶離液ディップ) の溶出時間などの観点から, 最適な溶離液の種類について検討した. 検討した溶離液は, 強酸性で親水性を有する硫酸, 強酸性で疎水性を有する芳香族カルボン酸のスルホサリチル酸, 弱酸性で親水性を有する脂肪族カルボン酸の酒石酸とマロン酸及び弱酸性で疎水性を有する芳香族カルボン酸のサリチル酸

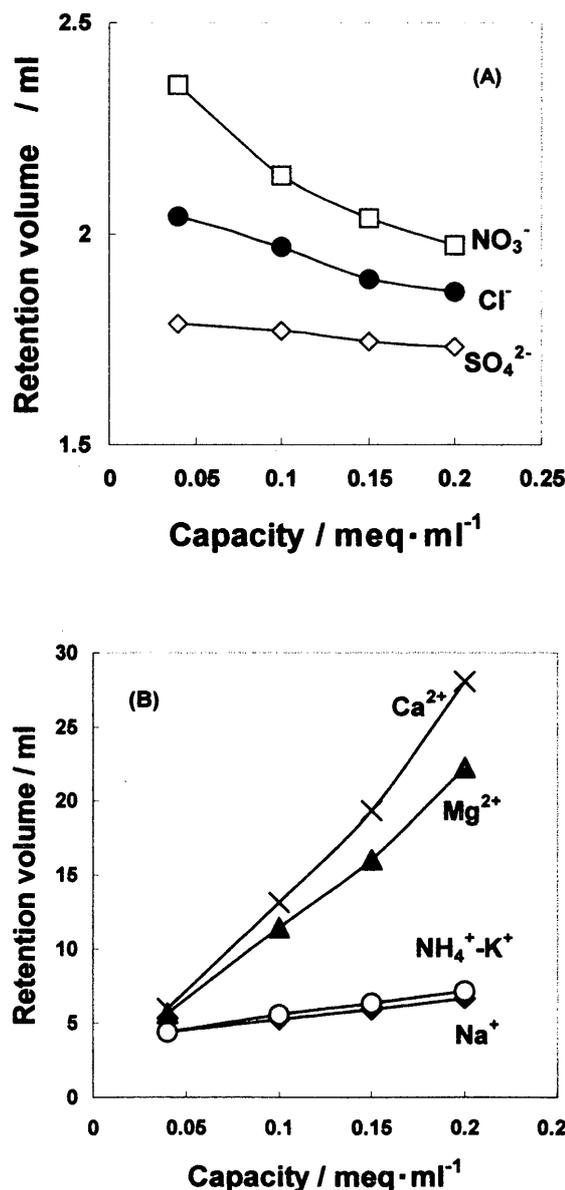


Fig. 1 Effect of cation-exchange capacity of weakly acidic cation-exchange resin (TSKgel Super IC-A/C) on retention volumes of anions(A) and cations(B)

Eluent: 1 mM sulfosalicylic acid (1.0 ml/min); Column temperature: 40°C; Injection volume: 30  $\mu\text{l}$ ; Detector: conductivity detector; Injected sample concentration: 0.1 mM for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ; 0.2 mM for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$

とフタル酸である<sup>11)14)~16)</sup>.

硫酸を溶離液とした場合, 硫酸の溶離液ディップが試料陰イオンのピークと重なり分離検出が困難であった. また, サリチル酸とフタル酸を用いた場合では, 陰イオンの導電率検出器の応答が大きく上昇するものの, 陽イオンのピーク形状はブロードであったために非常に低い検出感度を示した. 一方, スルホサリチル酸, 酒石酸及びマロン酸

を溶離液とした場合、陰及び陽イオンのピーク位置及び形状は共に良好な分離・検出結果であった。

Fig. 2は、交換容量が0.1 meq./mlの分離カラムにおけるスルホサリチル酸、酒石酸及びマロン酸のそれぞれの最適な溶離液濃度条件下での陰及び陽イオンの同時分離を示す。これらの溶離液の最適濃度は、スルホサリチル酸: 1.2 mM (pH 2.78), 酒石酸: 7 mM (pH 2.67) 及びマロン酸: 4 mM (pH 2.75) であった。

以上述べたように、3種類の溶離液は共に適用可能であったが、試料中に多量のナトリウムイオンが存在した場合に妨害となることが予想される溶離液ディップの影響を考慮すると、ナトリウムイオンから最も離れたところにそのディップが出現する酒石酸が最適な溶離液であると考えられた。

### 3.3 18-クラウン-6の効果

前述したように、1価陽イオンの分離能の改善は、酸溶離液の種類と濃度の作用のみで達成することは困難であった。そこで、既報<sup>18)19)</sup>で検討した1価陽イオン(特に $K^+$ )に対する選択的な錯形成能を有す18-クラウン-6を溶離液に用いる方法を導入した。

その結果、酒石酸溶離液(7 mM)中の18-クラウン-6の効果は、1 mM以上の濃度で1価陽イオン類の保持挙動に影響を与え、2 mM以上ではナトリウム、アンモニウム及びカリウムイオンの溶出順で完全分離が達成でき、最終的には2価陽イオンとの保持時間を考慮して、18-クラウン-6の最適濃度は3.5 mMであると判断した。

以上の結果より、最適溶離液条件下での陰及び陽イオンの同時分離は、Fig. 3に示すように、流量1 ml/minにおいて約7分以内で達成されたが、この分離時間は、既報<sup>14)17)</sup>での結果と比べて約半分であった。これは、本研究で用いた分離カラムの粒径が、従来用いられてきた弱酸性陽イオン交換樹脂カラム(TSKgel OApak-A, 粒子径5  $\mu\text{m}$ )よりも微小(粒子径3  $\mu\text{m}$ )であることに起因するものである。すなわち、この分離カラムを用いることによって、弱酸性陽イオン交換樹脂の表面積の増大により、迅速なイオン排除及び陽イオン交換反応が進行していることを示すものである。なお、この分離カラムの圧力は、1 ml/minの溶離液流量において約8 MPaであり、イオンクロマトグラフの耐圧上の問題は認められなかった。

### 3.4 検量線

最適溶離条件下で得られた陰及び陽イオンのクロマトグラムピーク面積から得られた検量線は、少なくとも0.01~0.5 mMの濃度範囲において良好な直線性を示し、その相関係数は、陰イオンに関して0.9994~0.9998、陽イオンに関して0.9981~0.9997であり、満足すべき結果であっ

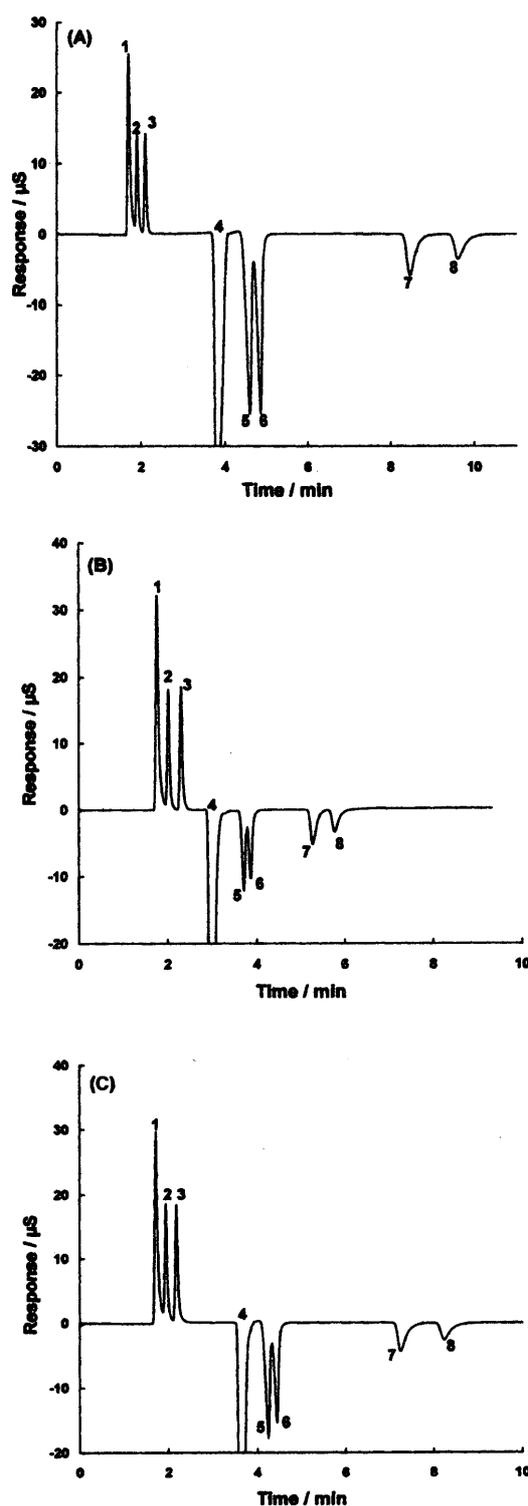


Fig. 2 Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of anions and cations on the TSKgel Super IC-A/C by elution with different eluents

A = 1.2 mM sulfosalicylic acid, B = 7 mM tartaric acid, C = 4 mM malonic acid; Peak identities: 1 =  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 =  $\text{Cl}^-$ , 3 =  $\text{NO}_3^-$ , 4 = system peak (eluent-dip), 5 =  $\text{Na}^+$ , 6 =  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{K}^+$ , 7 =  $\text{Mg}^{2+}$ , 8 =  $\text{Ca}^{2+}$ ; Cation-exchange capacity: 0.1 meq./ml; The other chromatographic conditions were the same as in Fig. 1.

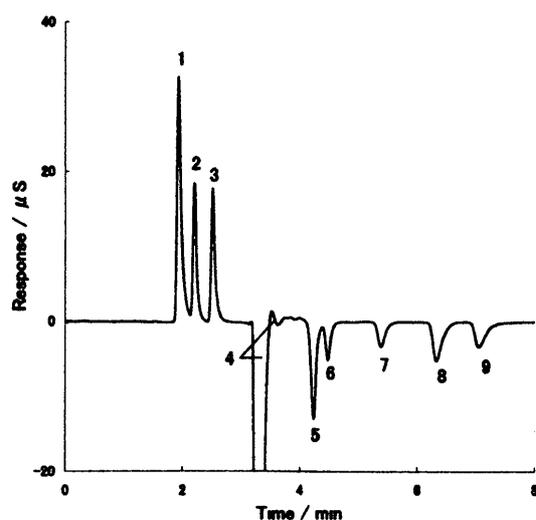


Fig. 3 Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of anions and cations by elution with 7 mM tartaric acid-3.5 mM 18-crown-6

Peak identities: 1 =  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 =  $\text{Cl}^-$ , 3 =  $\text{NO}_3^-$ , 4 = system peak (eluent-dip), 5 =  $\text{Na}^+$ , 6 =  $\text{NH}_4^+$ , 7 =  $\text{K}^+$ , 8 =  $\text{Mg}^{2+}$ , 9 =  $\text{Ca}^{2+}$ ; The other chromatographic conditions were the same as in Fig. 2.

た。

### 3.5 検出限界及び再現性

0.1 及び 0.2 mM の陰イオンと 0.1 mM の陽イオンを含む試料によって得られたイオンクロマトグラム（ピーク面積）の検出限界 ( $S/N=3$ ) は,  $\text{SO}_4^{2-} = 0.27 \mu\text{M}$ ,  $\text{Cl}^- = 0.25 \mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_3^- = 0.34 \mu\text{M}$ ,  $\text{Na}^+ = 0.54 \mu\text{M}$ ,  $\text{K}^+ = 0.60 \mu\text{M}$ ,  $\text{NH}_4^+ = 0.62 \mu\text{M}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 0.90 \mu\text{M}$ ,  $\text{Ca}^{2+} = 0.93 \mu\text{M}$  であり, 満足すべき結果であった。

また, 同じ分離条件下で得られた陰及び陽イオンのクロマトグラムピーク面積の再現性 ( $n=15$ ) は, 陰イオンに関して 0.45~0.78%, 陽イオンに関して 0.55~1.02% であり, 良好な結果であった。

一方, 陰及び陽イオンの保持時間の再現性 ( $n=15$ ) は, 陰イオンに関して 0.13~0.22%, 陽イオンに関して 0.37~0.61% であり, 良好な結果であった。

### 3.6 ゆう薬原料の水簸処理過程への応用

以上述べた最適分離条件を用い, 各種ゆう薬原料（長石及び木灰）中の陰及び陽イオンの同時分離定量への応用について検討した。

長石系のゆう薬原料の化学特性は, Table 1 に示すように, シリカ及びアルミナを主成分とし, その中に微量の鉄やチタン等の重金属, マグネシウム及びカルシウムのようなアルカリ土類金属及びナトリウム, カリウムのようなアルカリ金属を含んだものから構成され, 一般にゆう薬によ

るガラス質の形成とその溶解度はその中に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含量に依存して異なることが知られている。

一方, 木灰系のゆう薬原料は, 松やなら等を焼成して得られる灰であり, 木の種類やそれが育った土壌の特性に依存して異なった化学特性を有するが, 一般的な木灰の化学特性は, 長石と異なり, シリカやアルミナが少なく, 逆にアルカリ金属及びアルカリ土類金属, 特にカルシウムが多く含まれていることが知られている。

したがって, ゆう薬原料中に含まれる金属, 特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンとその対イオンである陰イオンの水簸処理過程における溶出挙動の把握は極めて重要な品質管理項目であると言えるが, これらについてはほとんど検討されておらず, 経験に基づいて水簸処理の管理がなされているのが現状である。

本法を種々な長石系及び木灰系のゆう薬原料水簸処理過程水に対して適用した結果は, Fig. 4 のイオンクロマトグラムに示すように, すべて良好な陰及び陽イオンの同時分離を示し, 異なった種類と濃度の陰及び陽イオンの存在を示した。しかしながら, 溶離液ディップの前に出現する陰イオンとその後に出現する陽イオンのピーク強度は大きく異なり, すべてのゆう薬原料水簸処理過程水を通じて, 陽イオンの濃度に比べて陰イオンのそれが低いものや高いものが存在することを示した。更に溶離液ディップの形状もゆう薬試料によっては大きく異なり, この付近にイオン排除作用に基づいて溶出した炭酸水素イオンと思われる弱酸の陰イオンが存在していることを示唆した。

そこで, 各種ゆう薬原料の水簸処理過程水の分析結果と pH の間の関係について検討したところ, 大和長石を除き, 水簸処理過程水中の陰及び陽イオン濃度は, pH の増大とともに増大する等, 相関性のあることが認められ, 有力な品質管理項目になりうることを示唆した。この濃度増大は, 水及び炭酸ガス（炭酸水素/炭酸イオン）による長石の風化・溶解作用によるものである。

一方, 木灰系の水簸処理過程水中の陰及び陽イオンは, 長石系ゆう薬原料で得られたそれらとほぼ同様な組成を示したが, その濃度は pH の増大 (pH 10.5) に依存して長石系ゆう薬原料のそれと比較してかなり高い値を示した。

一方, これらゆう薬原料の水簸処理過程水中の陰イオンと陽イオンの分析結果から計算されたイオンバランス（全陰イオン当量濃度/全陽イオン当量濃度）は, Table 2 に示すように, 長石系ゆう薬において 0.005~1.088, 木灰系ゆう薬において 1.430 と大きく異なった値を示した。これは長石系ゆう薬においては本法により分離計測できない炭酸水素イオンやケイ酸及びアルミニウム錯陰イオン等の存在が考えられ, 一方, 木灰系ゆう薬においては以上のイオン種に加えて, 鉄やアルミニウム等のイオン性錯イオン

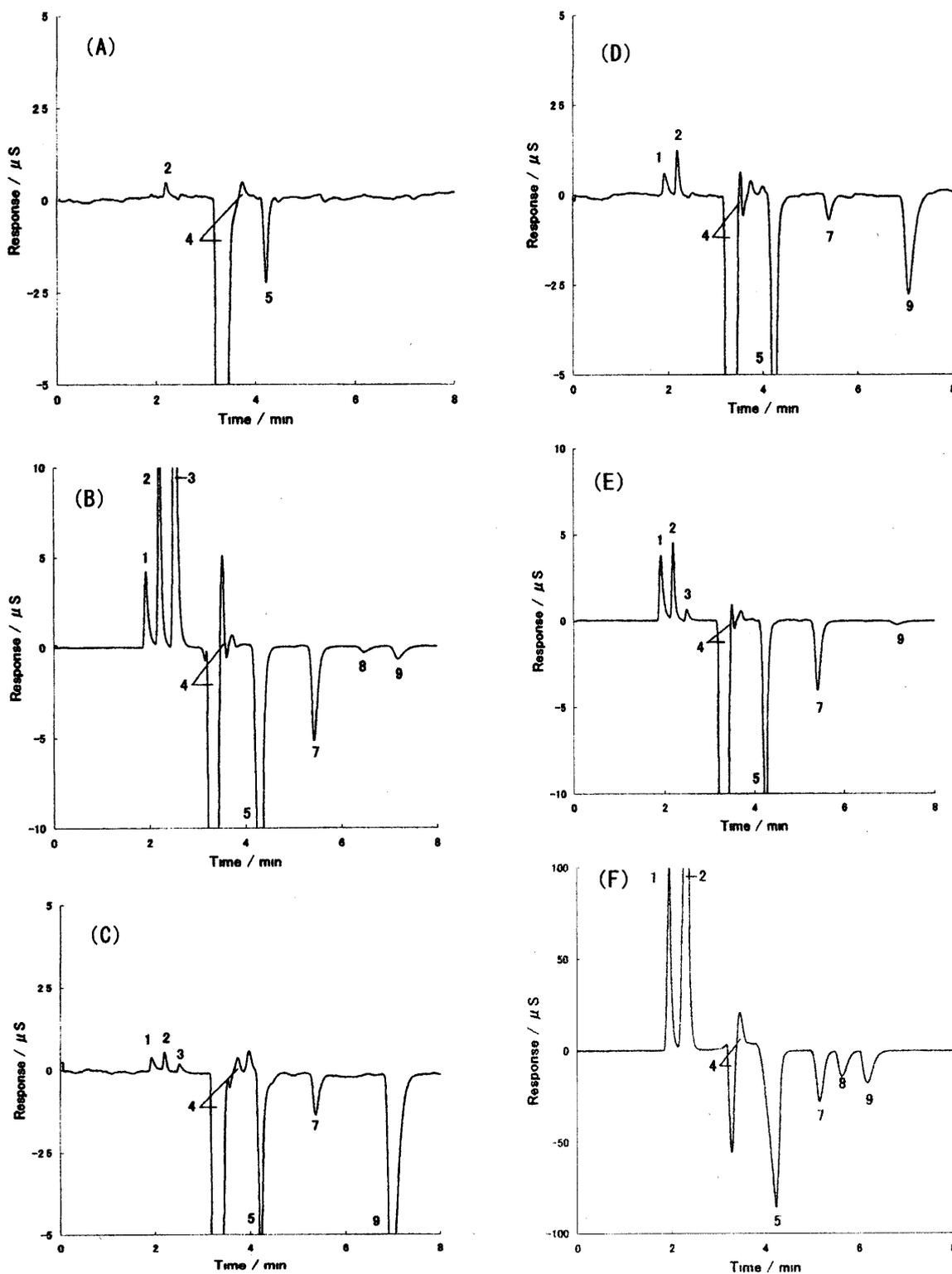


Fig. 4 Simultaneous ion-exclusion/cation-exchange chromatographic separation of anions and cations in raw materials of ceramic glaze

Chromatograms: A = Ohira feldspar, B = Yamato feldspar, C = Kamado feldspar, D = Hiratsu feldspar, E = Fukushima feldspar, F = Woods ash; Peak identities: 1 =  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 =  $\text{Cl}^-$ , 3 =  $\text{NO}_3^-$ , 4 = system peak (eluent-dip), 5 =  $\text{Na}^+$ , 6 =  $\text{K}^+$ , 8 =  $\text{Mg}^{2+}$ , 9 =  $\text{Ca}^{2+}$ ; A 4~10 times dilution samples were used for the practical application.

Table 2 Analytical results of several feldspars and woods ash by ion-exclusion/cation-exchange chromatography

Raw material samples <sup>a)</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup> / meq. l <sup>-1</sup>	Ion balance (anions/cations)	pH
A	0.0002	0.00163	0.0015	0.0497	0.0094	—	—	0.054	7.0
B	0.0018	0.00337	0.0046	0.0817	0.0382	—	0.0037	0.075	8.1
C	0.0018	0.00632	—	0.1112	0.0217	—	0.0026	0.005	8.4
D	0.0137	0.02589	0.0115	0.1277	0.1120	0.0005	0.0041	0.202	9.6
E	0.0137	0.07951	0.3995	0.2813	0.1545	0.0036	0.0132	1.088	7.6
F	0.3556	1.9736	—	0.5598	0.7599	0.1180	0.2207	1.430	10.6

a) A: Ohira feldspar; B: Kamado feldspar; C: Hiratsu feldspar; D: Fukushima feldspar; E: Yamato feldspar; F: Woods ash

等の存在を考慮する必要のあることを示唆するもので、本法によりすべての陰及び陽イオンが分離計測されていないことを示すものである。したがって、今後は、ゆう薬原料の品質管理法の最適化のためには、新規な分離機構や分離カラムを用いるイオンクロマトグラフィーの適用による炭酸/炭酸水素イオン<sup>11)20)</sup>、アルミニウムイオン及びケイ酸イオン等の弱酸性陰イオンの分離計測法の適用<sup>21)</sup>や金属イオン及びその錯体のイオンクロマトグラフィーの開発等が不可欠であり、これについては、別の機会に報告することになっている。

#### 4 結 言

以上述べたように、陰及び陽イオンの簡便・迅速で高分解能な同時分離計測を可能にするイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーは、各種ゆう薬原料の品質管理にとって有用な計測手段になりうる可能性を示唆した。今後は、今回検討されなかった水酸化物イオン、炭酸/炭酸水素イオン及びケイ酸イオン等の陰イオン種や鉄、アルミニウム等の金属イオン種及びそのイオン性錯体のイオンクロマトグラフィーによる分離計測法の開発を含め、様々なゆう薬原料の水簸処理過程における陰及び陽イオンの溶出挙動の解明を踏まえたゆう薬原料の品質管理法の確立を目指したいと考えている。

#### 文 献

- 1) 和田光史: 粘土科学, **21**, 160 (1981).
- 2) 前田武久, 芝崎靖雄, 熊谷 哉: 粘土科学, **27**, 117 (1987).
- 3) 堀尾正和, 前田武久, 芝崎靖雄, 柴田正三, 中川定信, 平井敬祐: 名工試報告, **34**, 388 (1985).
- 4) 前田武久, 芝崎靖雄, 渡村信治, 堀尾正和, 柴田正三: 名工試報告, **34**, 203 (1985).
- 5) 志波雄三, 中尾 浩, 渡 孝則, 今岡保郎: 日本セラミックス協会誌, **106**, 920 (1998).
- 6) 津坂和秀: “釉薬基礎ノート”, 第6版, (2003), (双葉社).
- 7) 津坂和秀: “釉薬応用ノート”, 第2版, (2001), (双葉社).
- 8) 若松 盈, 竹内信行, 清水 聰, 石田信伍, K. T. Yu: 日本セラミックス協会誌, **96**, 677 (1988).
- 9) 津坂和秀, 長坂克巳: 窯業協会誌, **95**, 676 (1987).
- 10) 直江伸至, 山田弘文, 竹俣一也, 南出章幸: 照明学会誌, **86**, 103 (2002).
- 11) K. Tanaka, K. Ohta, J. S. Fritz, S. Matsushita, A. Miyanaga: *J. Chromatogr. A*, **671**, 79 (1994).
- 12) K. Tanaka, P. R. Haddad: “*Encyclopedia of Separation Sciences, Liquid Chromatography/Ion Exclusion Chromatography*”, (2000), (Academic Press, London).
- 13) 田中一彦: “環境化学物質の最新計測技術, 酸性雨関連物質”, (2001), (リアライズ社).
- 14) M. Mori, K. Tanaka, Q. Xu, M. I. H. Helaleh, M. Ikedo, W. Hu, K. Hasebe, P. R. Haddad, Y. Ogura, S. Sato: *J. Chromatogr. A*, **997**, 219 (2003).
- 15) K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe: *J. Chromatogr. A*, **884**, 167 (2000).
- 16) Q. Xu, C. Xu, Y. Wang, W. Zhang, L. Jin, K. Tanaka, H. Haraguchi, A. Itoh: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 791 (2000).
- 17) 森 勝伸, 太田絹子, M. I. H. Helaleh, 許 群, 古月文志, 長谷部 清, 佐藤真治, 平野嘉治, 野村浩司, 田中一彦: 工業用水, **529**, 25 (2002).
- 18) S-M. Kwon, K-P. Lee, K. Ohta, K. Tanaka: *J. Chromatogr. A*, **850**, 79 (1999).
- 19) K. Tanaka, K. Ohta, P. R. Haddad, J. S. Fritz, A. Miyanaga, W. Hu, K. Hasebe, K-P. Lee, C. Sarzanini: *J. Chromatogr. A*, **920**, 239 (2001).
- 20) K. Tanaka, J. S. Fritz: *Anal. Chem.*, **59**, 708 (1987).
- 21) W. Hu, K. Hasebe, A. Iles, K. Tanaka: *Anal. Sci.*, **17**, 1401 (2002).
- 22) Q. Xu, C. Xu, W. Zhang, Y. P. Wang, L. T. Jin, H. Haraguchi, A. Itoh, K. Tanaka: *Chromatographia*, **53**, 81 (2001).
- 23) 工業技術連絡会議窯業連合部会編: “日本の窯業原料”, (1953).
- 24) 工業技術連絡会議窯業連合部会編: “日本の窯業原料”, (1992).

## 要 旨

陶磁器ゆう薬原料の品質管理を目的に、代表的な天然ゆう薬原料（釜戸長石、福島長石、平津長石、大和長石、大平長石及び木灰）中に含まれる種々な陰イオン（硫酸、塩化物及び硝酸イオン）及び陽イオン（ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウムイオン）の同時分離定量を可能にする導電率検出イオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーについて検討した。その結果、1本の分離カラム（ポリメタクリレートをマトリックスとする弱酸性陽イオン交換樹脂）と1種類の溶離液（7mM 酒石酸/3.5mM 18-クラウン-6）を用いるイオン排除/陽イオン交換型イオンクロマトグラフィーにより、イオン排除による陰イオンの分離と陽イオン交換による陽イオンの分離が約7分以内で同時かつ選択的に達成できた。一方、本法による導電率検出器応答は、陰イオンに関して正、陽イオンに関して負であり、選択的な検出が可能であった。本法は、種々な陶磁器ゆう薬原料の水抽出液中に含まれる種々な陰及び陽イオンの選択的同時分離定量に対して良好に応用でき、その有用性が明らかとなった。