

イオンクロマトグラフィーにおけるウォーターディップ解消法の検討

(財) 島根県環境保健公社

石原正彦・○倉橋裕子

1. はじめに

現在フッ素及び塩素イオン等の陰イオン分析は主にイオンクロマトグラフィー（以下 IC と表記）が用いられている。IC によるこれらの分析は、溶離液として分析時間やランニングコストの面から炭酸系を使用し、検出器として電気伝導度検出器を用いるのが主流となっている。しかし、この場合サンプルの伝導度が溶離液の伝導度よりも低いためにデッドタイム直後に負のピーク、すなわちウォーターディップが現れる。このため、溶出時間の早いフッ素の分析ではこのディップの影響を顕著に受け、ほとんどの場合データの再解析を要する。更に、その定量性についても疑問が残るため、当公社では、イオンメーターにより確認等を行っている。このウォーターディップによる影響はサンプルの炭酸濃度を溶離液と等しくすることで排除でき、それに伴いフッ素分析における定量性及精度も向上するものと考えられる。そこで、今回は溶離液と同じ組成の水溶液をサンプルに添加し、ウォーターディップを解消することで、フッ素イオンの定量性及び精度の向上を試みたので報告する。

2. 条件及び方法

- 1) 機器： イオンクロマトグラフ DX-AQ (ダイオネクス)
- 2) 条件：

| | |
|--------|---|
| カラム | AS12A, AG12A |
| 溶離液 | 3mmol/l Na_2CO_3 , 2.5mmol/l NaHCO_3 |
| 溶離液流量 | 1.4ml /min |
| サブレッサー | AAES |
| 検出器 | 電気伝導度 |
| 試料導入量 | 100 μ l |
- 3) 方法： STD 及び Sample を 1ml 量りとり、高濃度添加溶液（150mmol/l Na_2CO_3 , 125mmol/l NaHCO_3 ）を 20 μ l 添加後（Sample については炭酸イオン等を含むため以下に述べる関係式をもとに添加量を算出し、添加した。図 1 参照）IC にて分析

3. 結果及び考察

①ウォーターディップと炭酸濃度の関係

溶離液と同じ組成の水溶液を数段階濃度で作成し、IC にて分析したところ、ウォーターディップの面積と炭酸濃度との間に図 1 のような比例関係が得られた。このことより、デ

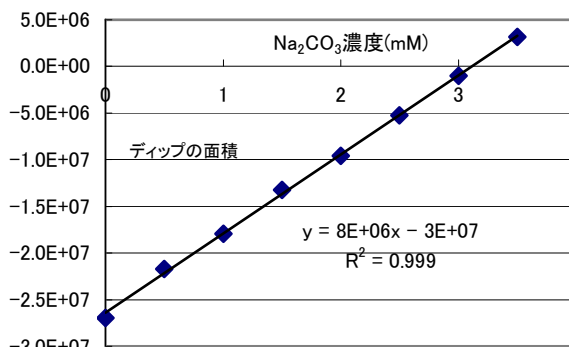


図1 ディップの面積と炭酸の濃度

ディップ面積は炭酸濃度を示しており、サンプルの炭酸濃度を溶離液組成と等しくすることでディップが解消されることが明らかとなった。

②STD における炭酸添加の影響と変動

前段の検討により炭酸濃度を等しくすることでディップが解消されることが明白となった。そこで STD を用い、ディップがフッ素の定量に及ぼす影響について、炭酸を添加し、比較検討を行った。得られたクロマトを図 2 と図 3 に示すが、そのディップ及びピークに顕著な違いが現れた。また、定量性について検討した結果を表 1～3 に示す。添加・未添加に関わらず測定値については各濃度とも良好であったが、定量下限値及び低濃度 STD では、添加により変動係数が明らかに改善された。また、添加によって他のイオンへの影響が懸念されたが、他のイオンには影響を及ぼさなかった。

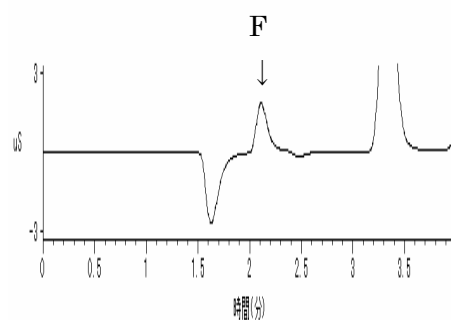


図 2 未添加 STD のクロマト

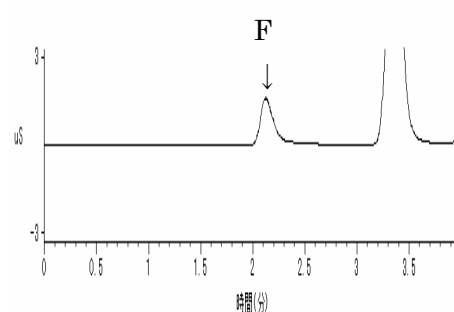


図 3 添加 STD のクロマト

表 1 定量下限値での解析による変動 (n=5)

| | 設定濃度 (mg/L) | | 平均値 (mg/L) | 標準偏差 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|--------------------|----------------|-----|---------------|----------------|-------------|
| F | 0.08 | 未添加 | 0.071 | 0.0068 | 11.2 |
| | | 添加 | 0.087 | 0.0033 | 3.7 |
| Cl | 0.2 | 未添加 | 0.24 | 0.0074 | 3.0 |
| | | 添加 | 0.20 | 0.0058 | 2.9 |
| NO ₂ -N | 0.02 | 未添加 | 0.023 | 0.0007 | 2.9 |
| | | 添加 | 0.019 | 0.0004 | 1.9 |
| NO ₃ -N | 0.02 | 未添加 | 0.017 | 0.0021 | 12.2 |
| | | 添加 | 0.019 | 0.0016 | 8.2 |
| SO ₄ | 0.5 | 未添加 | 0.49 | 0.0304 | 6.1 |
| | | 添加 | 0.46 | 0.0194 | 4.1 |

表 2 低濃度 STD の解析による変動 (n=5)

| | 設定濃度 (mg/L) | | 平均値 (mg/L) | 標準偏差 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|--------------------|----------------|-----|---------------|----------------|-------------|
| F | 0.05 | 未添加 | 0.032 | 0.0056 | 17.4 |
| | | 添加 | 0.043 | 0.0017 | 3.96 |
| Cl | 0.5 | 未添加 | 0.44 | 0.0118 | 2.69 |
| | | 添加 | 0.46 | 0.0190 | 4.10 |
| NO ₂ -N | 0.05 | 未添加 | 0.049 | 0.0009 | 1.90 |
| | | 添加 | 0.047 | 0.0008 | 1.71 |
| NO ₃ -N | 0.05 | 未添加 | 0.047 | 0.0022 | 5.98 |
| | | 添加 | 0.051 | 0.0011 | 2.17 |
| SO ₄ | 0.5 | 未添加 | 0.45 | 0.0332 | 9.43 |
| | | 添加 | 0.45 | 0.0208 | 5.97 |

表 3 高濃度 STD の解析による変動 (n=5)

| | 設定濃度 (mg/L) | | 平均値 (mg/L) | 標準偏差 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|--------------------|----------------|-----|---------------|----------------|-------------|
| F | 1 | 未添加 | 1.09 | 0.019 | 1.71 |
| | | 添加 | 1.02 | 0.012 | 1.20 |
| Cl | 10 | 未添加 | 10.0 | 0.257 | 2.57 |
| | | 添加 | 10.7 | 0.197 | 1.85 |
| NO ₂ -N | 1 | 未添加 | 1.00 | 0.016 | 1.63 |
| | | 添加 | 1.06 | 0.012 | 1.09 |
| NO ₃ -N | 1 | 未添加 | 1.02 | 0.022 | 2.20 |
| | | 添加 | 0.99 | 0.018 | 1.86 |
| SO ₄ | 10 | 未添加 | 10.1 | 0.281 | 2.78 |
| | | 添加 | 10.5 | 0.116 | 1.11 |

③実サンプルにおける炭酸添加の影響

STD においては超純水で調整を行うため含有炭酸や他のマトリックスによる影響はない。しかし、実サンプルについては含有炭酸濃度の違いや多種多様のマトリックスにより、ディップの面積が異なる。そこで、まず実サンプルを未添加で測定し、そのディップの面積から図 1 の式を用いて添加炭酸濃度を算出し、相当量の炭酸を添加し検討を行った。その結果、実サンプルにおいてもウォーターディップは解消された (図 4)。前段の STD に添加した場合と比較すると、変動係数に対する影響は軽微であったが、未添加のサンプルでは再解析をしなければ良好な結果が得られず、これに対し添加したサンプルでは再解析することなく良好な結果が得られた (表 4)。

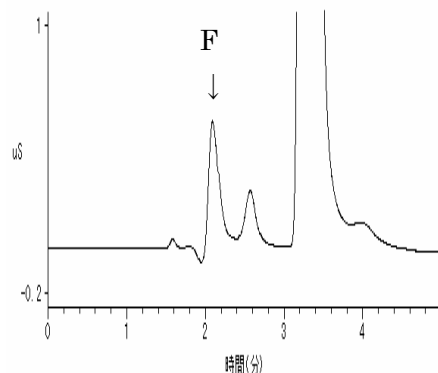


図 4 実サンプルのクロマト

表 4 実サンプルの解析による変動 (n=5)

| | 設定濃度 (mg/L) | | 平均値 (mg/L) | 標準偏差 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|---|----------------|-----|---------------|----------------|-------------|
| F | 0.1 | 未添加 | 0.097 | 0.003 | 2.60 |
| | | 添加 | 0.104 | 0.002 | 1.54 |

④実サンプルへの炭酸一律濃度添加の影響

前段の検討で、STD のみでなく実サンプルにおいても炭酸を添加することでディップを解消し、精度よく定量することが可能であったが、実サンプルの場合、操作が非常に煩雑で実用性に乏しい。ここで、実サンプルに高濃度添加溶液を STD の場合と同じく一律 20 μl 添加し、精度よく定量可能であれば、操作が簡素化できる。しかし、実サンプルでは炭酸イオン等を含んでいるため、一律添加した場合ピークが生じると予想される。そこで、過剰量の炭酸を添加し、ピークを生じた場合の定量性について

検討を行った。STD に炭酸を 20、30 及び 40 μl 添加した結果を示す。この結果、添加量にかかわらず、良好な結果が得られた。従って、添加によりピークを生じた場合であっても、定量性には影響を及ぼさないといえる。

これをふまえ、水道水の浄水及び原水 47 サンプルに一律 20 μl 添加した結果、予想した通りほとんどのサンプルでは微少なピークとなった。しかし、若干のサンプルでは予想に反しディップが残った。そこで、これらのサンプルにおいてもピークとなるよう炭酸を過剰量 (40 μl) 添加し、検討を行った。その結果、測定値、変動係数、共に良好であった。

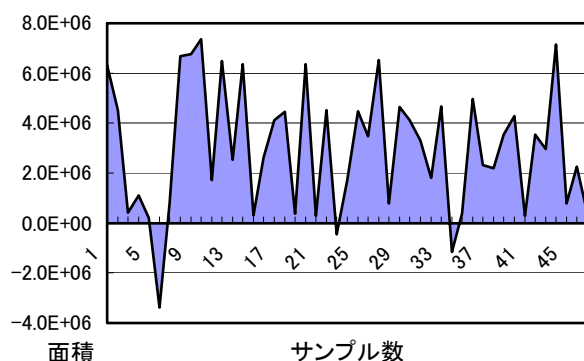


図 6 実サンプル添加のディップ面積とピーク面積

4. まとめ

今回の STD 及び実サンプルを用いた検討から、当初予想した通りサンプル中の炭酸濃度を溶離液組成と等しくすることでウォーターディップを解消され、低濃度でも精度よく定量することが可能となり、更にデータ解析が容易になることが明らかとなった。しかし、この手法では実サンプルでは含有炭酸濃度が異なるため、操作が非常に煩雑で実用性に乏しくなる。そこで、炭酸を過剰量一律添加し、逆にピークとしてしまうことで定量性の改善をはかった。その結果、STD 及び実サンプルにおいて精度よく定量できることが明らかとなった。そのため、サンプルに過剰量の炭酸を添加し、定量するというこの手法は、ウォーターディップのため解析が困難なフッ素分析の一つのアプローチとして適用可能と推察される。

表 5 添加量が定量性に及ぼす影響

| 添加量 (μl) | 平均値 (mg/L) | 標準偏差 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|--------------------------|---------------|----------------|-------------|
| 20 | 0.043 | 0.0017 | 4.0 |
| 30 | 0.042 | 0.0038 | 9.2 |
| 40 | 0.050 | 0.0016 | 3.3 |

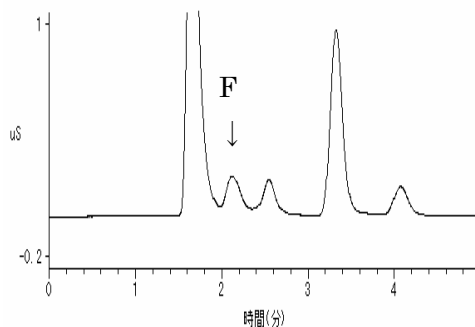


図 5 炭酸 40 μl 添加 STD のクロマト

表 6 実サンプルへの過剰量添加

| | 設定値 (mg/L) | 平均値 (mg/L) | 変動係数 (%) |
|--------|---------------|---------------|-------------|
| サンプル 1 | | | |
| サンプル 2 | | | |
| サンプル 3 | | | |