

イオンクロマトグラフィーとインライン中和処理を用いた高濃度塩基性試料中の微量陰イオンの測定

はじめに

高濃度水酸化ナトリウム (NaOH) の分析法は、JIS K1200 工業用水酸化ナトリウム 第1部～第10部に規定されています。その中で塩化物の測定としては、JIS K1200-第3部にチオシアン酸水銀 (II) 吸光光度分析法、ホルトホルト改良法及びイオンクロマトグラフ分析方法があります¹⁾。チオシアン酸水銀 (II) 吸光光度分析法は水銀化合物の取り扱いや管理が厳しくなり敬遠されがちです²⁾。ホルトホルト改良法は過剰な硝酸銀溶液を加え、チオシアン酸アンモニウム溶液で逆滴定により塩化物の定量を行いますが、試料中の低濃度塩化物の定量には適していません。イオンクロマトグラフ分析方法では、高濃度NaOH水溶液試料は陽イオン交換樹脂で脱ナトリウム処理により中和を行い、イオンクロマトグラフで測定を行います。低濃度塩化物イオンの測定ができますが、前処理操作が煩雑で試料汚染のおそれもあります。本アプリケーションノートでは、陽イオン交換樹脂での前処理部をインライン自動化した手法を紹介します。この自動前処理は、当社のサプレッサー技術を使ったインライン中和処理の手法です。NaOHに留まらず、多くの高濃度塩基性試料に対応が可能です。試料中の陰イオン成分の分析ができます。

自動中和の原理

サプレッサー式イオンクロマトグラフはサプレッサーで溶離液および試料中の陽イオンをヒドロニウムイオン (水素イオン) に、または陰イオンを水酸化物イオンに置換し、脱塩します。このサプレッサーを前処理に応用したのが、今回のインライン中和処理です。そこで、サプレッサーにはThermo Scientific™ Dionex™ ADRS 600 電解再生サプレッサー 4 mmを使用します。

Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサーの構造と自動中和の働きを図1に示します。Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサーは、再生電解部 — イオン交換部 — 再生電解部からなる三層構造を持っています。再生電解部とイオン交換部はそれぞれ陽イオン交換膜で仕切られ、溶液が直接混ざり合うことはありません。陽イオン種 (M⁺) は陽イオン交換膜により再生電解部とイオン交換部を行き来することができます。

Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサー内は電圧が印加されているので、イオンの泳動は制限されています。陰イオンは陽極に泳動しようとしませんが、陽イオン交換膜によりイオン交換部から泳動することなくサプレッサーから電気伝導度検出器セルへと流出します。陽イオンは、陰極へ泳動してイオン交換部から再生電解部へと排出され、陽極で生成したヒドロニウムイオン (H⁺) と交換される形になります。そのため、塩基性試料の中和脱塩はサプレッサー内で行われます³⁾。

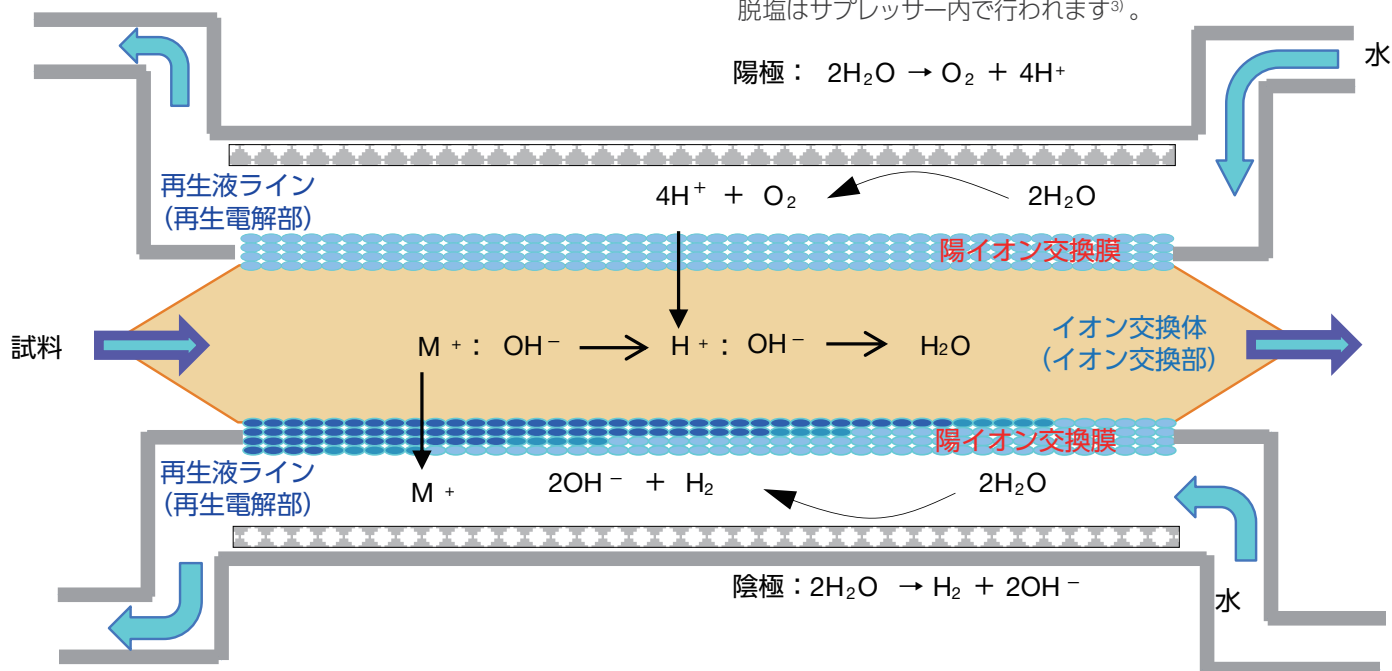


図1. Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサーの中和模式図

自動中和システム

図2に自動中和配管の略図を示します。試料を導入するバルブ I、中和処理されてサプレッサー流出液を捕集するトラップカラムが設定されたバルブ II、のツーパーバルブシステムが本システムになります。

バルブ I で導入された試料はキャリア純水で運ばれ、Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサー (4 mm) を通過します。サプレッサーを通過した試料溶液をバルブ II に設置した陰イオン濃縮カラムで捕集してプレ濃縮します。バルブ II を切り替えて、測定用カラムへと導入して分離検出を行います。インラインで各ステップが進行するので、人為的ミスによる汚染などを受けることなく、微量陰イオンを測定することができます。

自動中和処理部

キャリア純水は定流量低脈流ポンプを使って0.5 mL/minで送液します。バルブ I で導入した試料を中和デバイスDionex ADRS 600 電解再生サプレッサー (4 mm) に0.5 mL/minの流量で通過させて中和処理を行います。Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサー (4 mm) は非常にイオン交換効率が高く、除去目的の陽イオン種を電気泳動により短時間で除去できるので、塩基性試料はサプレッサーを通過させる間に中和が完了します。この時、サプレッサーはエクスターナルモードを使用し再生液流量は高めに設定します。また、より高い濃度の陽イオンを除去するために供給する電解電流値は高い値を設定します。これは陽イオンの電気泳動を促進させるためです。試料中の陽イオンの除去効率は設定する電流値とDionex ADRS 600 電解再生サプレッサー (4 mm) を通過させる流速により決まります。電流値を高く、Dionex ADRS 600 電解再生サプレッサー (4 mm) の通過速度を遅くすることで、より高濃度陽イオン塩基を除去することができます。

下記に基本的な設定条件を示します。

キャリア純水流量: 0.5 mL/min

電解電流値: 495 mA

エクスターナル再生液、流量: 純水、3 ~ 5 mL/min

試料中の陽イオンの濃度によって、キャリア純水の流量や電解電流値を調整します。8 mol/LのNaOH溶液を自動中和処理した後の電気伝導度を確認したところ、わずか40 $\mu\text{S/cm}$ でした(図3)。

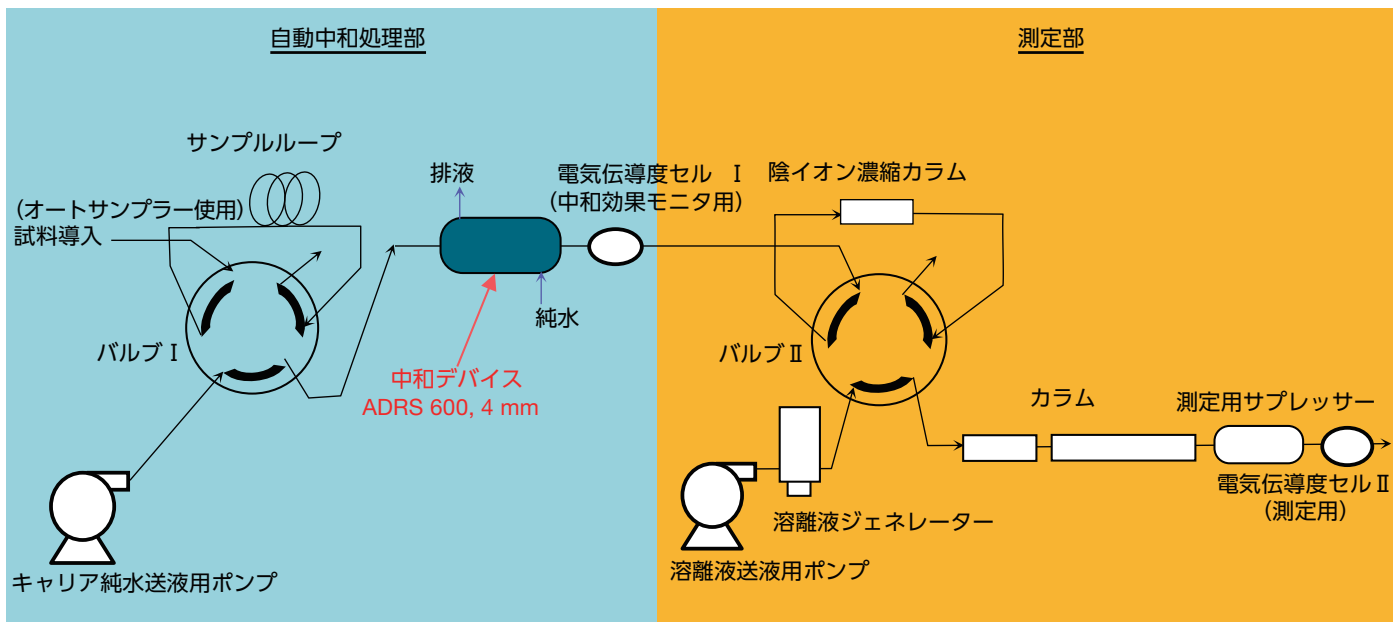


図2. 自動中和の配管図

測定部

塩基性試料は中和処理部を通過したのちほぼ中性となり、陰イオン成分は陰イオン濃縮カラムに保持されます。測定部の分析条件は炭酸塩溶離液、水酸化物溶離液のいずれを用いても測定ができます。表1の水酸化物溶離液条件を用い、8 mol/L NaOH試料中の陰イオンを測定したクロマトグラムを図4に示します。

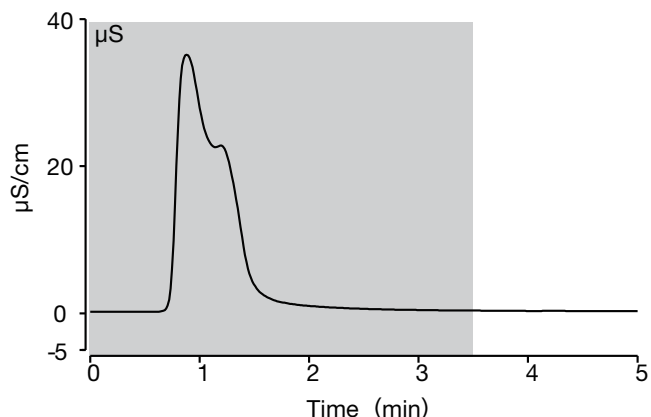


図3. 8 mol/L NaOH疑似試料の自動中和処理部のクロマトグラム

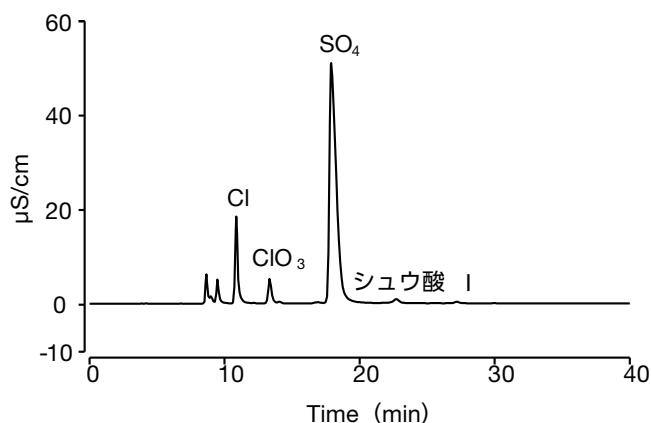


図4. 8 mol/L NaOH疑似試料の測定部のクロマトグラム
図3のクロマトグラムの0~3.5分間のバントを濃縮して再測定

疑似試料① 8 mol/L NaOH中の陰イオンの測定

市販の水酸化ナトリウム試薬から8 mol/L NaOH溶液を調製して疑似試料としました。この疑似試料に標準添加して回収率の確認も併せて行い評価しました。

表1の測定条件を用いて測定を行いました。疑似試料からは、塩化物イオンが0.924 mg/L、塩素酸イオンが0.820 mg/L、硫酸イオン8.261 mg/Lが検出されました。そのほかに微量のよう化物イオン、シュウ酸イオンなども検出されました。繰り返し3回測定を行い、各イオン種の測定再現性は変動係数(RSD)が0.3%~3.3%と良好な結果を示しています(図5)。標準添加回収試験では塩化物イオン、塩素酸イオンと硫酸イオンについて行いました。疑似試料に各成分を1~9.7 mg/L添加したところ、その回収率は94~98%と良好な結果が得られました(図6)。

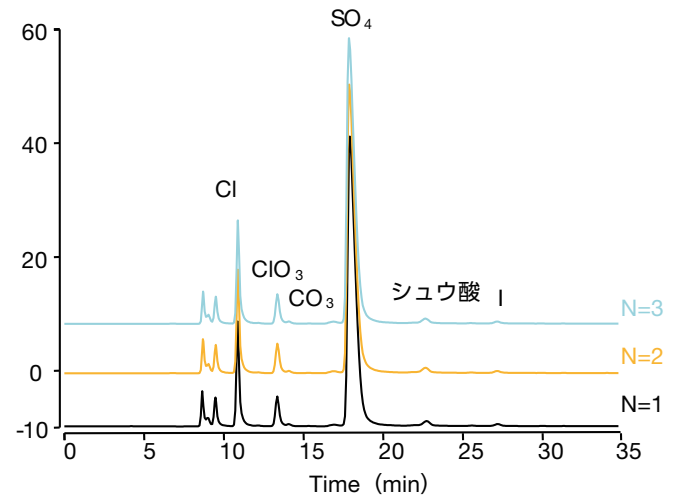
表1. 8 mol/L NaOH中の陰イオン測定の測定条件

使用機種	イオンクロマトグラフ Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 HPIC™ システム Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP オートサンプラー
------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------

<測定用部>	
ガードカラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG19 2mm ICカラム (2 x 50 mm)
分離カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS19 2mm ICカラム (2 x 250 mm)
カラム温度	30 °C
溶離液	20~45 mmol/L KOH
溶離液流量	0.25 mL/min
サブレッサー	Dionex ADRS 600 電解再生サブレッサー 2 mm/28 mA エクスターナルモード
再生液	超純水
検出器	電気伝導度検出器 (測定用)

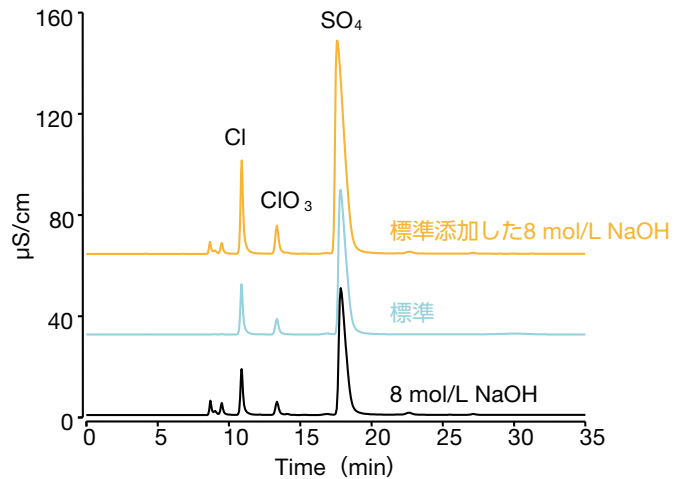
<自動中和処理部>	
キャリア純水	超純水
流量	0.5 mL/min
中和デバイス	Dionex ADRS 600 電解再生サブレッサー 4 mm/495 mA エクスターナルモード
再生液	超純水
検出器	電気伝導度検出器 (中和効果モニター用)
試料導入量	100 µL
濃縮カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ UTAC-2 シリーズ 超微量陰イオン濃縮カラム (UTAC-XLP2)
トラップ時間	0~3.5 分

<溶離液グラジエントおよびバルブのタイムイベント>				
時間 (min)	グラジエント条件		バルブ I	バルブ II
	濃度 (mmol/L)	カーブ (サンプルループ)	(サンプルループ)	(濃縮カラム)
-5	20	5		Injectposition (待機)
0	20	5	試料導入	Loadposition (成分濃縮)
3.5	20	5		Injectposition (濃縮後測定)
17	20	5		
30	45	5		
45	45	5		



	Cl mg/L	ClO ₃ mg/L	SO ₄ mg/L	シュウ酸 mg/L	I mg/L
N=1	0.928	0.822	8.325	0.173	0.097
N=2	0.924	0.819	8.279	0.175	0.098
N=3	0.921	0.819	8.179	0.166	0.104
平均	0.924	0.820	8.261	0.171	0.100
RSD (%)	0.3	0.2	0.7	2.4	3.3

図5. 8 mol/L NaOH中の陰イオン測定の再現性



	Cl mg/L	ClO ₃ mg/L	SO ₄ mg/L
標準添加した8 mol/L NaOH	1.880	1.804	17.287
標準	1	1	9.7
8 mol/L NaOH (N=3)	0.921	0.819	8.179
回収率* (%)	96	98	94

*: 回収率計算式=(標準添加した8 mol/L NaOH - 8 mol/L NaOH)/標準*100

図6. 8 mol/L NaOH中の陰イオン測定における標準添加確認

疑似試料② 25% TMAH中の陰イオンの測定

25% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 中の陰イオン測定のカロマトグラムを図7に示します。検討に用いたTMAHは電子工業用グレードの試薬で、0.038 mg/L程度の塩化物イオンを含有し、そのほかには臭化物イオン、硫酸イオン、シュウ酸イオンおよびりん酸イオンなどが検出されました (表2)。

表3の測定条件を用いて測定したところ、各成分の3回繰り返し測定した時の変動係数 (RSD) が0.1~3.9%でした。疑似試料に各成分を0.1~0.4 mg/L添加したところ、その回収率は93~108 %で良好な結果が得られました (表2)。

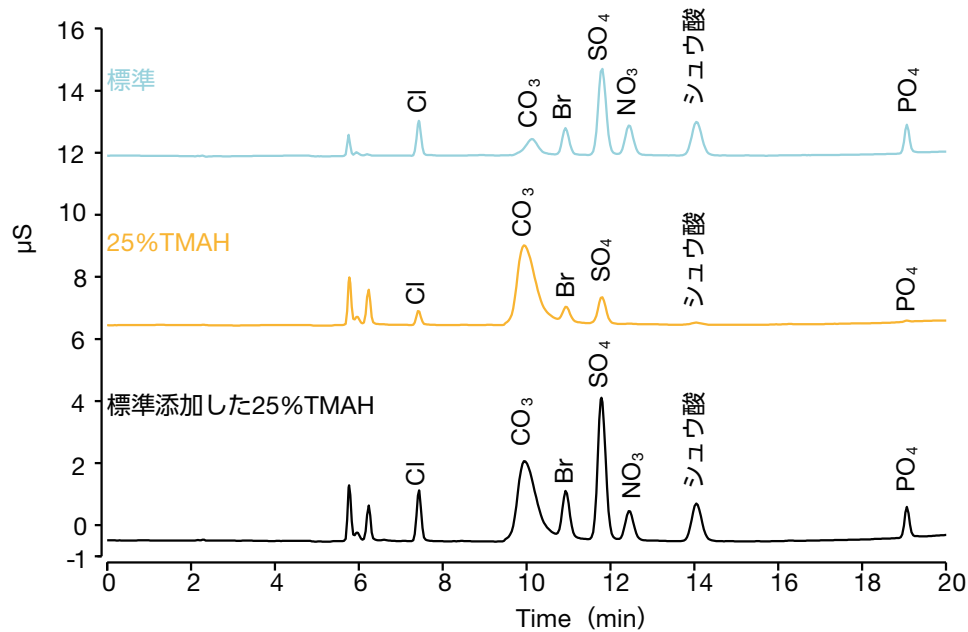


図7. 25% TMAH溶液中の陰イオン測定における標準添加確認

表2. 25%TMAH中の陰イオン測定の変現性および回収率

25%TMAH							
	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	シュウ酸 (mg/L)	PO ₄ (mg/L)	
N=1	0.0389	0.0902	0.1101	n.a.	0.0152	0.0181	
N=2	0.0389	0.0872	0.1059	n.a.	0.0160	0.0165	
N=3	0.0389	0.0877	0.1106	n.a.	0.0166	0.0169	
平均値	0.0389	0.0884	0.1089		0.0159	0.0172	
CV (%)	0.1	1.5	1.9		3.7	3.9	

標準添加した25%TMAH							
	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	シュウ酸 (mg/L)	PO ₄ (mg/L)	
標準添加濃度	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
N=1	0.1496	0.3008	0.5476	0.1999	0.2202	0.2051	
N=2	0.1462	0.2942	0.5305	0.2010	0.2181	0.2031	
N=3	0.1447	0.2901	0.5244	0.2002	0.2210	0.2034	
平均値	0.1468	0.2950	0.5342	0.2004	0.2198	0.2039	
CV (%)	1.4	1.5	1.8	0.2	0.6	0.4	

回収率* (%)	108	103	106	100	102	93	
----------	-----	-----	-----	-----	-----	----	--

*: 回収率計算式= (標準添加した25%TMAH - 25%TMAH) / 標準添加濃度*100

表3. 25%TMAH中の陰イオン測定の測定条件

使用機種	イオンクロマトグラフ Dionex ICS-6000 HPIC システム オートサンプラー Dionex AS-AP オートサンプラー
------	------------------------------------------------------------------------------

<測定用システム>

ガードカラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG18 IC カラム 4mm (4 x 50 mm)
分離カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS18 IC カラム 4mm (4 x 250 mm)
カラム温度	30 °C
溶離液	23~50 mmol/L KOH
溶離液流量	1.0 mL/min
サブレッサー	Dionex ADRS 600 電解再生サブレッサー 4 mm/124 mA エクスターナルモード
再生液	超純水
検出器	電気伝導度検出器 (測定用)

<中和処理用システム>

試料送付用液	超純水
流量	0.5 mL/min
中和デバイス	Dionex ADRS 600 電解再生サブレッサー 4 mm/495 mA エクスターナルモード
再生液	超純水
検出器	電気伝導度検出器 (中和効果モニター用)
試料導入量	200 µL
濃縮カラム	UTAC-XLP2
トラップ時間	0~3.5 分

<溶離液グラジエントおよびバルブのタイムイベント>

時間 (min)	グラジエント条件		バルブ I	バルブ II
	濃度 (mmol/L)	カーブ	(サンプルループ)	(濃縮カラム)
-3	23	5		Injectposition (待機)
0	23	5	試料導入	Loadposition (成分濃縮)
3.5	23	5		Injectposition (濃縮後測定)
12	23	5		
17	50	5		
45	50	5		

まとめ

イオンクロマトグラフィーに自動中和処理を組み合わせることで、高濃度塩基性試料中の微量陰イオン成分の測定が可能であることが示されました。Dionex ADRS 600 電解再生サブレッサー (4 mm) の高いイオン交換能を中和処理に応用することで、高い濃度の水酸化ナトリウム、TMAH溶液中の陰イオンが汚染を受けることなく測定することができ、固相抽出カートリッジによる処理など煩雑で時間を要する処理は不要になります。

注

本アプリケーションノートは、下記文献を一部再編集したものです。

- 1) 李卉, 鈴木隆弘: 工業用水, **67**, 657 (2019) .

参考文献

- 1) JIS K 1200-3-1, 2:工業用水酸化ナトリウム 第 3 部:塩化物含有量の求め方 (2000)
- 2) 水銀廃棄物ガイドライン:環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 (平成 29年6月)
- 3) Dionex Corp., : "Product Manual for Dionex DRS 600 Suppressor" .

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc **IC262-A22020B**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com