

炭酸をイオン分析する

著者	早川 和一, 能村 京子, 宮崎 元一
著者別表示	Hayakawa Kazuichi, Nomura Kyoko, Miyazaki Motoichi
雑誌名	ぶんせき
巻	221
号	5
ページ	375-378
発行年	1993-05-05
URL	http://doi.org/10.24517/00042096





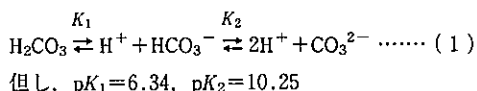
炭酸をイオン分析する

早 川 和 一
能 村 京 子
宮 崎 元 一

1 はじめに

有機化合物が燃焼すると二酸化炭素が発生し、大気中に放出される。一方、二酸化炭素は植物の光合成の原料として消費されるが、その収支は産業革命以後の急速な工業の発達に伴って増加の一途をたどり、それが地球温暖化の主要原因とされている。今や二酸化炭素の軽減は21世紀に向けて人類の大きな課題になっている。

二酸化炭素は水に溶解すると炭酸 (H_2CO_3) になるが、式(1)のように溶液の pH によって炭酸水素イオン



(HCO_3^-) と炭酸イオン (CO_3^{2-}) に解離することはよく知られている。炭酸や炭酸塩は地下水や河川水に含まれる主要な無機成分の一つであるばかりでなく、生体液の pH 調節や食品の味覚にも関連していると言われている。従って、二酸化炭素を追跡してその環境動態や生理作用を明らかにするためには、気体としての二酸化炭素だけでなく溶液中の炭酸を追跡しなくてはならない。

イオンクロマトグラフィー (IC)¹⁾ は 1975 年に報告されて以来、種々のイオンを同時にしかも感度よく分析できるので、水の分析にはなくてはならない方法として急速に普及した。これまでの IC では、イオンの電気伝導度性を検出に利用する電気伝導度検出方式が広く用いられてきた。この方法は塩化物イオンや硝酸イオン、硫酸

イオンといったいわゆる強酸の分析には威力を発揮するが、炭酸のような弱酸は分析できない対象であった。このため、せっかく盛んに IC で種々のイオンが分析されているにもかかわらず、学会発表の席上で、

質問者「その水についてのイオンバランス (陽イオンの総当量と陰イオンの総当量の収支) を見ると陰イオンのほうが少ないのですが、なぜですか?」

発表者「恐らく、炭酸などが測定されていないからだと思います。」

という質疑応答が毎度のように交わされてきた。IC の優れた特徴を損なうことなく、炭酸をいかに測定できるかは IC 法の開発研究に課せられた大きな課題であった。

2 なぜ電気伝導度検出 IC は炭酸の検出ができないが、吸光度検出 IC はできるのか?

まず、電気伝導度検出 IC は炭酸の分析ができないのはなぜだろうか? サプレッサー型では、検出すべき炭酸塩を溶離剤として用いるからである。一方ノンサプレッサー型では、炭酸とは異なる有機酸/有機酸ナトリウム系を溶離液として用いるが、低 pH に調整するために炭酸の解離が抑制されるからである。

筆者らは今から 10 年ほど前に、「光吸収を有する溶離剤を用いることによって、試料成分のカラム溶出を光吸収の有無にかかわらず検出する示差吸光度検出」に関する研究を始めた。この方法を応用すれば、紫外吸光度検出器を備えた普及型の HPLC 装置でイオン分析ができるので、当時電気伝導度検出 IC 装置は持たないが、HPLC 装置を所有していた筆者らの研究室で IC を行うのに好都合であった。その原理は、分析カラム内のイオン交換基における試料イオンと溶離剤イオンの当量交換反応に

Ion Chromatographic Determination of Carbonate-Carbon.

Kazuichi HAYAKAWA 金沢大学薬学部

Kyoko NOMURA 同 上

Motoichi MIYAZAKI 同 上

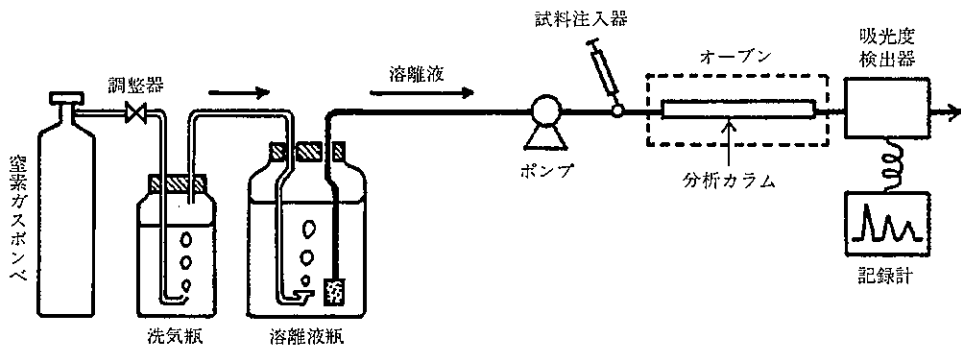


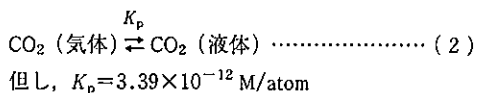
図1 窒素パージシステムを装着した吸光度検出イオンクロマトグラフ

基づいており、試料イオンの溶出が溶離剤が示す吸光度の減少として検出される²³⁾。炭酸も、式(1)に従って溶離液 pH を高めれば解離が促進してイオンの割合が増加するので、強酸と同じ感度で検出できるはずである。

そこで数年前、間接吸光度検出 IC による炭酸分析を教室に配属された4年生の卒業研究テーマの一つに選んだ。なるほどフタル酸二ナトリウムや*p*-トルエンスルホン酸ナトリウムを溶離剤として高濃度の炭酸塩溶液を注入すると、炭酸水素イオンのピークが検出された。しかし、低濃度ではピークが消失したり、逆向きのピークが出現することもあり、全く定量性がなかった。

3 大気から溶離液に混入する二酸化炭素をどうやって除くか？

犯人は、大気中から溶離液や試料溶液に溶解する二酸化炭素ではないかと察しがついた。そういえば、「一定の温度で一定の液体に溶解する気体の質量は、その気体の分圧に比例する」というヘンリーの法則がある。当然のこと、空気中の二酸化炭素もこの法則に従っているはずである。仮に、空気中の二酸化炭素の割合を0.03%として式(2)から計算すると、蒸留水には大体 10^{-5} M レベルの二酸化炭素が溶解することになる。しかも、水溶液の pH が上昇すれば式(1)に従って解離が促進するので、溶解度は更に増加する。



では、溶離液や試料溶液に溶解した二酸化炭素を除去するにはどうしたらよいだろうか？ 卒業研究生に、「空気に触れない溶離液調製法を考えたらどうか？」とは言ってみたものの容易ではなさそうである。待て待て、式(2)はトラブルの解決法も示しているのではない

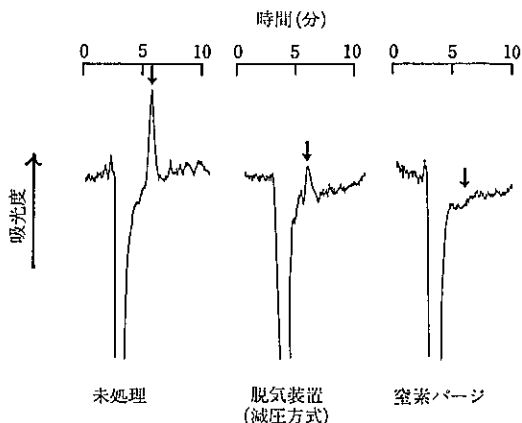


図2 純水を注入したときの炭酸システムピーク(↓)

か。溶離液に接する空気を二酸化炭素以外の気体に置換すれば、平衡は左に移行して二酸化炭素の分圧が下がり、溶離液に溶解する濃度も低下するはずである。置換気体は不活性でなくてはならない。HPLC 移動相の通気に使われるヘリウムでもよいが、経済的な点を考慮して窒素を使用することにした。

早速、卒業研究生と洗気瓶を通した窒素で蒸留水をパージしたところ、予想どおり蒸留水の電気伝導度が下がった。これに自信を得て、間接吸光度検出 IC のフタル酸二ナトリウム溶液を蓄えた溶離液瓶にこのシステムを取り付けた(図1)。図2は、このシステムを取り付けた場合と HPLC では用いられる脱気装置を取り付けた場合、何も取り付けない場合とで、純水製造装置から取り出した水を直ちに注入したときに得られるクロマトグラムを比較している。何も取り付けしていない場合は、炭酸水素イオンの溶出位置(6分)に正ピーク(吸光度の増加)が現れるが、窒素パージシステムを取り付けるとそれが消失しているのが分かる。こうして溶離液中の二酸化炭素を追い出すことができた⁴⁾。

内心ほくそ笑みながらも卒業研究生には、「これで満足するのは少し早過ぎる。もう一度この研究の目的が何か思い出してみなさい。塩化物イオンや硝酸イオン、硫酸イオンといった強酸と一緒に炭酸を分析することではなかったのか?」と指示した。従来の陰イオン分析のカラム、溶離液条件を使用したとき、炭酸水素イオンは比較的保持が弱く、塩化物イオンより早く、フッ化物イオンより少し遅れて溶出されることが分かった。この辺りは幾つかの一塩基有機酸も溶出され、しかも試料中の他の共存成分由来のピークが出現しやすい位置でもある。できることならもっと溶出を遅らせたい。

炭酸が、上述の有機酸やフッ化水素酸、塩酸と異なる点は何か? 式(1)からも明らかなように、炭酸だけは溶離液 pH を 10.25 より高めれば二価陰イオンになる。イオン交換クロマトグラフィーにおいては、試料イオンの保持容量 (k') と溶離剤 (E) 濃度との間に、次式が成立することが知られている。

$$\log k' = -\frac{y}{x} \log [E^{x-}] + \text{Const.} \dots\dots\dots (3)$$

但し、 x ; 溶離剤イオンの価数、 y ; 試料イオンの価数

すなわち、 $\log k'$ と $\log [E^{x-}]$ との間に傾き $-y/x$ の直線関係が成立するが、二価の炭酸イオンと他の一価陰イオンとは直線の傾きが異なるので、溶離液濃度を下げるほど炭酸イオンと上述のイオンの k' 値の差が広がるはずである。しかし、溶離液濃度を下げると同じ二価陰イオンの硫酸イオンも溶出が極端に遅くなってしまふ。充てん剤と溶離剤の組み合わせをあれやこれやと変えてみたが、結局は溶離液 pH を中性領域に定めて、炭酸水素イオンをフッ化物イオンと塩化物イオンの間に溶出させる最初の条件に落ち着いた。

4 妨害成分をどうやって除くか?

ものは試しと、環境試料を注入してみた。水道水などはまことにうまく分析できたが、河川水や雨水のなかにはベースラインが乱れて、定量に支障を来すものがあつた。原因の一つは、溶離剤であるフタル酸イオンと錯体を形成するマグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属イオンではないかと推定した。又、有機酸以外の有機物も疑われた。アルカリ土類金属イオンは通常の HPLC 用の強酸性陽イオン交換充てん剤に保持され、しかも一度保持されたアルカリ土類金属イオンは間接吸光度検出 IC 用の溶離液では溶出されない。又、充てん剤基材のステレンジビニルベンゼン共重合体は有機物に対

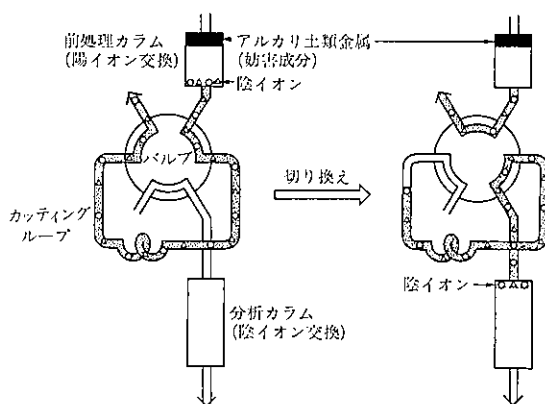
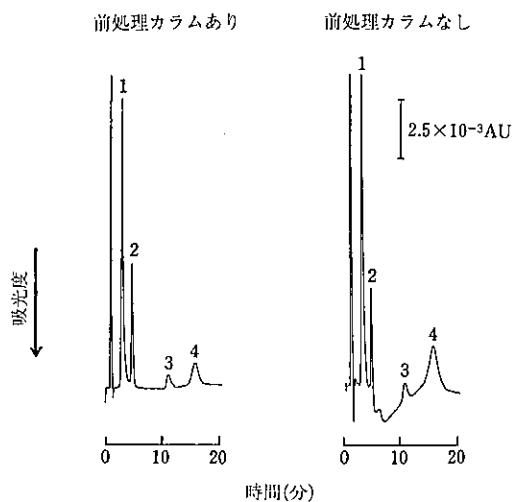


図3 ハートカッティング方式のカラムスイッチング

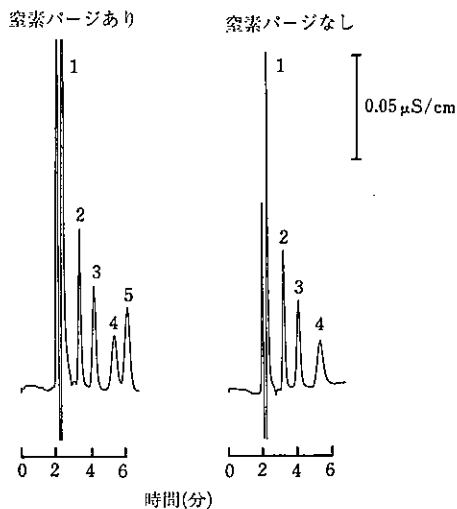


ピーク 1: 炭酸水素イオン(0.6 mM), 2: 塩化物イオン(0.15 mM), 3: 硝酸イオン(0.06 mM), 4: 硫酸イオン(0.05 mM)

図4 河川水の分析クロマトグラム

する疎水の親和性も高い。この手の使い捨てカートリッジが市販されているが、試料をいちいち通して通過液を IC に注入することは決して簡単ではないし、定量精度にも問題が生じやすい。

そこで、前処理を自動で行うために前処理部と IC の分析部とをオンライン結合したシステムを試作した。両者を結合する流路切り換えバルブは測定精度を高めるために自動制御され、注入した試料 (300 μ l) の陽イオン交換カラム通過液はく形状になるので、その濃度が最も一定する一部分 (20 μ l) をループで切り取って分析カラムに導入 (注入) するハートカッティングの役割を果たしている (図3)。このシステムはハートカッティング様式を採用すると、1) 前処理カラムに起因するピークの広がりが防止でき、分析カラムの分離性能が保持さ



ピーク 1: ギ酸, 2: 酢酸, 3: プロピオン酸, 4: n-酪酸, 5: 炭酸

図5 有機酸と炭酸のイオン排除クロマトグラフィー

れる, 2) 前処理カラムと分析カラムの移動相条件が異なっても使用できる, 3) 分析カラムに入る妨害成分が少なくなり, カラムの寿命が延びる, などの効果がある。わずかな長さ 1 cm の前処理カラムでも, 河川水や雨水などの試料ならば 100 検体以上交換せずに使用することが可能であった。

こうして, 実際試料が分析できるようになった。図4には, 河川水のクロマトグラムをこのシステムを使用したときと, 使用しなかったときとで比較した。このシステムによってベースラインの乱れが完全に消去されており, 予想以上の威力に驚いた次第である⁵⁾。

5 窒素バージはイオン排除クロマトグラフィー/電気伝導度検出にも有効ではないか?

しばらくしてから気付いたことがあった。イオン排除クロマトグラフィー/電気伝導度検出法は専ら有機酸の分析に用いられているが, 条件によっては炭酸と推定されるピークが現れることが以前から知られていた。しかし, このピークは定量性がないうえに検出感度も悪く定量分析には利用できないとされてきた。ほかの一つ覚えで, この原因も「空気中の二酸化炭素」に違いないと考え, 窒素バージシステムを付ければ炭酸だって分析できるのではないだろうか?

早速新しい卒業研究生のテーマに選び, 実験を進めた。リン酸溶離液に窒素バージを施すとバックグラウンド電気伝導度が下がり, 有機酸と同時に微量炭酸も十分

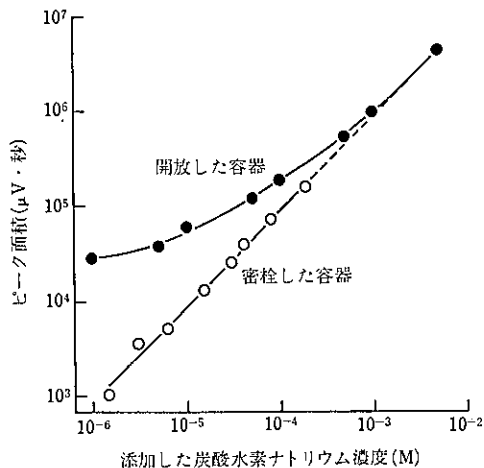


図6 炭酸水素イオンの検量線

に定量できるではないか。図5には, 分析クロマトグラムの一例を示した⁶⁾。

6 残された問題点

式(1)及び式(2)から分かるように, 溶液中の二酸化炭素は大気と平衡状態にない場合には濃度が変化する。このことは, 試料を採取してからICに注入する間に試料中の炭酸濃度が変化する恐れのあることを意味している。試みに, 密閉容器中に採った純水にマイクロシリンジでセプタム越しに炭酸水素イオンの濃厚溶液を注入して希薄標準溶液を調製してみたところ, 図6のような検量線が得られた⁴⁾。仮にこのような方法を講じて標準溶液が調製できたとしても, 大気平衡に達していない試料はどんな容器で現場から実験室まで輸送, 保存したらよいであろうか? 又, このような試料は前処理ができるのだろうか? 新たな課題が生まれたのも事実である。

炭酸の分析は, これまでのイオンバランスの食い違いをすべて解決するとは思わないが, それにより一歩進んだ論議ができることは間違いない。

文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) H. Small, T. E. Miller: *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).
- 3) 宮崎元一, 早川和一: “新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき”, (1986), (南江堂).
- 4) K. Hayakawa, S. Kitamoto, N. Okubo, S. Nakamura, M. Miyazaki: *J. Chromatogr.*, **481**, 323 (1989).
- 5) K. Hayakawa, K. Nomura, M. Miyazaki: *Anal. Sci.*, **7**, 967 (1991).
- 6) K. Hayakawa, K. Nomura, M. Miyazaki: *Anal. Sci.*, **8**, 111 (1992).