

博士論文要録

イオンクロマトグラフィーにおける保持挙動の
解析に関する研究

平山直紀

学位授与：京都大学（1993年3月23日）

イオンクロマトグラフィーは、溶液試料中の各種イオンの高速分離定量の手段として極めて有効な機器分析法であり、装置の改良と様々な特異の高感度検出法の開発により、今日では非常に多方面で利用されている。

イオンクロマトグラフィーにおける分析条件の最適化には、試料イオンの保持挙動の解析・予測に関する研究が不可欠であり、これまで様々な方法が報告されているが、pH 範囲や溶離液組成が限定されたり、実測値が理論から大きくずれる場合があるなど、その研究は必ずしも十分ではない。

一般に溶離液中のイオンは、電荷を持たない化学種の解離反応によって生成し、その解離定数はイオンの化学的性質を示す指標の一つと考えることが可能である。そこで本研究では、試料イオンの解離定数を用いて、二つの異なる観点から保持挙動の解析を行った。

本論文の第一部“イオンクロマトグラフィーにおける弱解離陰イオンの保持挙動に関する研究”では、試料イオンが酸解離平衡状態にある場合における保持時間と解離定数との関係を検討した。試料イオン(A)が解離平衡により $-p$ 価から $-q$ 価の状態をとるとき、A のキャパシティーファクター (k') は次のように表される。

$$k' = \sum_i \left[\frac{(\prod_{y=p}^i K_{a y}) / [H^+]^i}{\sum_{z=p}^q \{(\prod_{y=p}^z K_{a y}) / [H^+]^z\}} \cdot k_i' \right] \quad (1)$$

(k_i' は A^{i-} のキャパシティーファクター)

しかしながら、実際にはイオン交換体の膨潤状態が pH により変化するため、 k_i' の値は一定とならない。そこで、一定の価数を有する別の試料イオン (B^{m-}) を基準として設定し、目的のイオンと基準イオンとの k' の比を用いてこの変化を消去した。 k_i'/k_B' (k_B' は B^{m-} のキャパシティーファクター) は pH によらない定数とみなすことができたので、式(2)

$$k'/k_B' = \sum_i \left[\frac{(\prod_{y=p}^i K_{a y}) / [H^+]^i}{\sum_{z=p}^q \{(\prod_{y=p}^z K_{a y}) / [H^+]^z\}} \cdot (k_i' / k_B') \right] \quad (2)$$

を用いることにより A の保持挙動の解析が可能となった。具体的には、回帰計算により $pK_{a i}$, k_i'/k_B' を算出し、溶離剤イオン濃度を変化させた場合の A の保持挙動の予測を行った。予測した他の溶離剤濃度条件での k'/k_B' の値は、実測値とよく一致しており、本解析法が保持挙動の予測にきわめて有効であることが確かめられた。

第二部“イオンクロマトグラフィーにおける置換安息香酸イオンの保持挙動に関する研究”では、化学構造の類似した各種イオンの保持挙動を解析するため、置換安息香酸イオンをモデル試料として用い、保持時間と解離定数との関係及び保持時間に及ぼす置換基の種類・数・位置の影響を検討した。

置換安息香酸イオン($RCOO^-$)と陰イオン交換体官能基との反応は $RCOO^-$ と H^+ との反応に類似していると考えられるため、自由エネルギー直線関係(LFER)の理論を適用して、 $RCOO^-$ の保持時間($t_R'(R)$)と解離定数($K_a(R)$)を結び付けることができるが、保持の強さには溶媒和イオンサイズの違いも大きく影響するため、置換基の種類・数・位置に基因する立体効果も考慮する必要がある。

そこで本研究では保持時間を、 $pK_a(R)$ の関数として表される“LFER 効果項”，置換基の種類や数によって決定される“立体効果項”及び置換基の位置によって決定される“位置効果補正項”の三つに分離して式(3)のように表すことができることを明らかにした。

$$\begin{aligned} \log t_R'(R) - \log t_R'(R_0) &= [(-\rho') \{pK_a(R) - pK_a(R_0)\}] + \sum_j n_{X_j} i_{X_j}' \\ &+ (\sum_j n_{O-X_j} i_{O-X_j}' + \sum_j n_{P-X_j} i_{P-X_j}' + \sum_j n_{X_j-X_j} i_{X_j-X_j}') \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 R_0 は無置換であることを表し、 $-\rho'$ はLFER効果定数、 n_{X_j} は X_j 置換基の数、 i'_{X_j} は X_j 1個あたりの調整立体効果定数、 $n_{o-X_j} \cdot n_{p-X_j} \cdot n_{X_j-X_j}$ は該当するオルト・パラ・隣接置換基の数、 $i''_{o-X_j} \cdot i''_{p-X_j} \cdot i''_{X_j-X_j}$ はそれぞれの調整位置効果補正定数を示す。

$i'_{X_j} \cdot i''_{o-X_j} \cdot i''_{p-X_j} \cdot i''_{X_j-X_j}$ は溶離液条件によって変化するため、溶離液条件に依存しない定数として立体効果インデックス (j'_{X_j})・位置効果補正インデックス ($j''_{o-X_j} \cdot j''_{p-X_j} \cdot j''_{X_j-X_j}$)を

$$j'_{X_j} \text{ (or } j''_{o-X_j} \cdot j''_{p-X_j} \cdot j''_{X_j-X_j} \text{)} \\ = \frac{i'_{X_j} \text{ (or } i''_{o-X_j} \cdot i''_{p-X_j} \cdot i''_{X_j-X_j} \text{)}}{i'_{X_1}} \quad (4)$$

(X_1 は基準置換基)と定義し、式(3)を変型すると

$$\log t_{R'}(R) - \log t_{R'}(R_0) = (-\rho') \{pK_a(R) - pK_a(R_0)\} \\ + i'_{X_1} \left(\sum n_{X_j} j'_{X_j} + \sum n_{o-X_j} j''_{o-X_j} \right. \\ \left. + \sum n_{p-X_j} j''_{p-X_j} + \sum n_{X_j-X_j} j''_{X_j-X_j} \right) \quad (5)$$

が得られ、保持時間の解析と予測が可能となった。

各インデックスの値は、基準溶離液条件における保持

時間の測定結果から回帰計算によって求めた。これを他の溶離液条件から求めた値と比較すると、両者はよい一致を示し、また、同一の官能基を有するカラムにおいては、インデックス間に一定の関数関係が見られた。

この結果を用いて他の溶離液条件での保持時間の予測を行うと、予測値と実測値はよく一致し、本解析法が保持挙動の予測に有効に機能することが確かめられた。

逆に式(5)を用いて、保持時間から pK_a 値を求めることもできる。ここでは、置換ナフトエ酸イオンの pK_a 値をイオンクロマトグラフィーで決定した。求められた pK_a 値は既知の値に対してよく一致し、また、未報告の1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸及び3-アミノ-2-ナフトエ酸の pK_a 値としてそれぞれ 3.28 ± 0.08 , 4.71 ± 0.04 が得られた。

公表論文

- 1) N. Hirayama, T. Kuwamoto: *J. Chromatogr.*, **508**, 51 (1990).
- 2) N. Hirayama, T. Kuwamoto: *Anal. Chem.*, **65**, 141 (1993).
- 3) N. Hirayama, M. Maruo, T. Kuwamoto: *J. Chromatogr.*, **639**, 333 (1993).



Digest of Doctoral Dissertation

A study on analysis of retention behavior in ion chromatography

Naoki HIRAYAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-11

(Awarded by Kyoto University dated March 23, 1993)

Relationships between ion-chromatographic retention behaviors of several anions and their dissociation constants were studied from two standpoints. In Part 1, the influence of the dissociation equilibria on the measured capacity factor of a sample was interpreted. In this study, the ratio of the capacity factor of the sample to that of a standard anion was used for the analysis of the retention behavior. The dissociation constants and the ratio of the capacity factors of various species of the sample to that of the standard were calculated and the retention behavior was estimated. In Part 2, the differences in the retention times of substituted benzoate anions having similar structure were analyzed by dividing the substituent effect into an *LFER-applicable effect term*, a *steric effect term* and a *positional effect correction term*. The first was introduced by putting the theory of linear free energy relationships into the relationship between the anion-exchange equilibria and the dissociation equilibria. The second depends on the kind and number of the introduced substituents, and the last on the position of them. Furthermore, the estimation of the retention times of these anions and the determination of the dissociation constants of substituted naphthoic acids were done.

(Received November 29, 1993)

Keywords ion chromatography, retention behavior, dissociation equilibrium, linear free energy relationships.