

## 速 報

## 市販のイオン交換剤を充てんしたカラムと吸光検出器を用いる新方式イオンクロマトグラフィー

早川和一<sup>®</sup>, 平木博美, 宮崎元一\*

(1983年4月26日受理)

今日、様々な領域で、無機イオンの分析は極めて重要である。その分析法として、イオンクロマトグラフィー<sup>1)</sup>が用いられているが、伝導度検出器の外に、特別に調製された低いイオン交換容量の分離カラムと、除去カラムあるいは除去膜チューブを必要とするため<sup>2)3)</sup>、装置は特殊で高価となり、維持管理も煩雑である。最近、Smallらは、光吸収のないイオン性物質の溶出を、溶離に用いた光吸収の大きなイオン溶液が示すベースラインの谷として現れる吸光度の減少を検出する“indirect photometric chromatography”を報告した<sup>4)</sup>。著者らは、入手の容易な市販のカラム充てん剤と一般の高速液体クロマトグラフ (HPLC) の組み合わせにこの原理を適用して、従来のイオンクロマトグラフィーに劣らぬ性能で無機イオンを分析できれば、新しいイオンクロマトグラフィーが可能になると考えた。そこで、この目的に適するカラム充てん剤とその条件を検討したところ、容易に入手できる市販のイオン交換容量の比較的小さい充てん剤と、紫外吸収検出器を備えた HPLC 装置で、良好な分離と感度を得ることができたので報告する。

装置の構成は次のとおりである。協和精密無脈流ポンプ KHP-010, 協和精密ユニバーサルインジェクター KHP-UI-130 A, Zipax SCX (Du Pont) 充てんカラム (4.6 mm × 12 cm), Zipax SAX (Du Pont) 充てんカラム (4.6 mm × 15 cm), 日本分光波長可変紫外吸収検出器 UVIDEC-100-III, 及び日本電子科学記録計 UNICORDER-U-125M を使用した。用いた試薬は、すべて市販特級品である。溶離液として、陽イオン分析には硫酸銅(II) 溶液を、陰イオン分析には安息香酸ナトリウム又はフタル酸ナトリウム溶液を用いた。カラムは、あ

\* 金沢大学薬学部衛生化学教室：石川県金沢市宝町 13-1

らかじめこれらの液を十分に流して調製した。標準試料として、アルカリ金属イオン (硫酸リチウム, 硫酸ナトリウム, 塩化カリウム) 溶液, 及びハロゲンイオン (フッ化ナトリウム, 塩化ナトリウム, 臭化ナトリウム) 溶液を調製し, それぞれその 100  $\mu$ l を注入した。

Fig. 1 にはアルカリ金属イオン, Fig. 2 にはハロゲンイオンについて, 条件とクロマトグラムを示した。いずれも分離は良く, それぞれの条件における検出下限は, 注入量で次のとおりである。Li<sup>+</sup>  $4 \times 10^{-11}$  mol, Na<sup>+</sup>  $4 \times 10^{-11}$  mol, K<sup>+</sup>  $8 \times 10^{-11}$  mol, F<sup>-</sup>  $2 \times 10^{-11}$  mol, Cl<sup>-</sup>  $3 \times 10^{-11}$  mol, Br<sup>-</sup>  $4 \times 10^{-11}$  mol。いずれも, ppb レベルの分析が可能であり, 溶離液イオンの組成と検出波長の選択で, 更に感度の上昇が期待できる。又, 検量線は, ピーク高さ法と面積法のいずれも直線となり, 良好である。

本報告では, アルカリ金属イオンとハロゲンイオンの

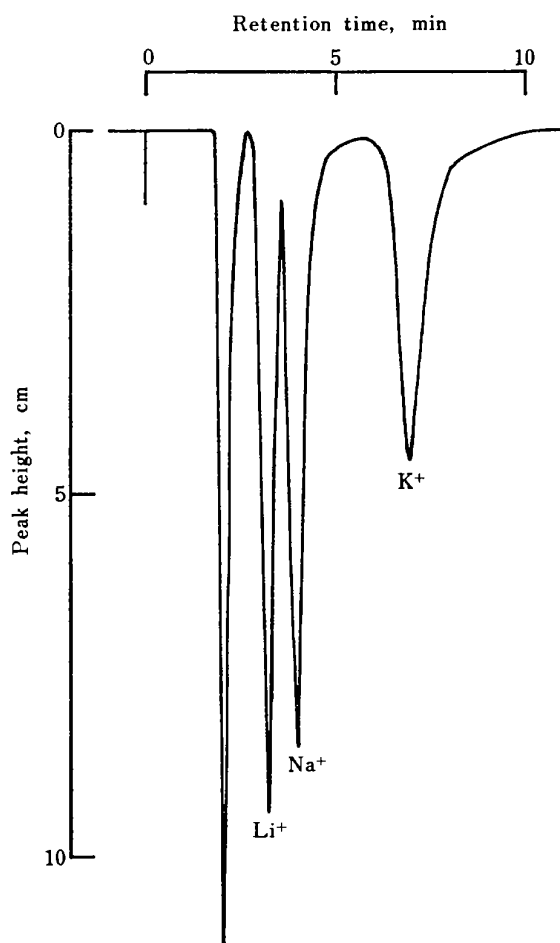


Fig. 1 High performance liquid chromatogram of alkaline metal ions

Column : Zipax SCX (4.6 mm × 12 cm); Column temperature : 60 °C; Eluent :  $2.5 \times 10^{-4}$  M copper sulfate; Flow rate : 0.5 ml/min; Detection : 220 nm (range 0.02); Sample : 100  $\mu$ l of  $1 \times 10^{-4}$  M each ion

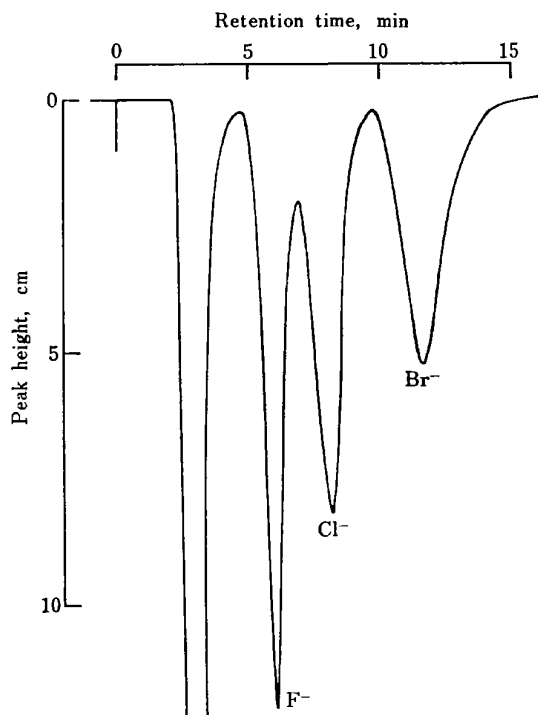


Fig. 2 High performance liquid chromatogram of halogen ions

Column : Zipax SAX (4.6 mm×15 cm); Column temperature : 60 °C; Eluent :  $1 \times 10^{-3}$  M sodium benzoate; Flow rate : 0.5 ml/min; Detection : 240 nm (range 0.04); Sample : 100  $\mu$ l of  $1 \times 10^{-4}$  M each ion

分析のみを例示したが、同様の方法で、他のイオンの微量分析も可能である。以上の事実は、極めて一般的な市販の HPLC 装置で、多くの無機イオンが容易に分析できるだけでなく、従来のイオンクロマトグラフィーに劣らぬ感度が得られることを示しており、その活用が大いに期待できる。

#### 文 献

- 1) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman : *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 2) T. S. Stevens, J. C. Davis, H. Small : *Anal.*

*Chem.*, **53**, 1488 (1981).

- 3) Y. Hanaoka, T. Murayama, S. Muramoto, T. Matsuura, A. Nanba : *J. Chromatogr.*, **239**, 537 (1982).
- 4) H. Small, T.E. Miller : *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).

☆

**A novel ion chromatography using a conventional ion exchange column and a photometric detector.** Kazuichi HAYAKAWA, Hiromi HIRAKI, and Motoichi MIYAZAKI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, 13-1, Takara-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A novel method for the determination of micro amounts of inorganic ions has been developed. The separation of alkaline metal ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ ) was accomplished on a Zipax SCX packed column (4.6 mm×12 cm) with  $2.5 \times 10^{-4}$  M copper sulfate as an eluent, and the separation of halogen ions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{Br}^-$ ) was accomplished on a Zipax SAX packed column (4.6 mm×15 cm) with  $1.0 \times 10^{-3}$  M sodium benzoate as an eluent. The eluted ions were detected as troughs in base line absorbance of eluent ion at 220 nm or 240 nm. Under the conditions described above, the six ions were easily separated and determined at the levels as low as ppb by using either a peak height method or a peak area method which gave straight calibration curves. Other inorganic ions can be also determined by changing composition and concentration of the eluent. Moreover, this analytical method is economical and simple, since it can be performed with a conventional HPLC system equipped with a single separation column packed with inexpensive and easily available ion exchanger and a photometric detector.

(Received April 26, 1983)

#### Keyword phrases

photometric ion chromatography of alkaline metal and halogen ions; separation of inorganic ions using ion exchanger column; ion chromatographic determination of inorganic ions.