

# 間接吸光検出イオンクロマトグラフィーによる河川水中の塩化物イオン、硫酸イオン及び硝酸イオン定量のためのベンゼンカルボン酸誘導体の分離能の比較

本水昌二<sup>®</sup>， 沢谷郁夫， 弘中孝志， 大島光子， 桐栄恭二\*

(1986年7月28日受理)

吸光度検出器を用いたイオンクロマトグラフィーによる河川水中の塩化物イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンの分析を目的とし本研究を行った。溶離イオンとして、2価、3価及び4価のベンゼンカルボン酸誘導体を比較した。河川水に含まれる程度の塩化物、硫酸、硝酸イオンの定量のためにはトリメリテートイオン(1,2,4-ベンゼントリカルボン酸イオン)が有用であることが分かった。陰イオン交換カラム(TSK gel IC-Anion-PW, 4.6 mm i. d. × 50 mm)を用いることにより、塩化物、硫酸、硝酸イオンを約4分で分離定量できた。検量線は塩化物イオン  $(0.8 \sim 10) \times 10^{-4} \text{ M}$ 、硫酸イオン  $(4.4 \sim 4) \times 10^{-4} \text{ M}$ 、硝酸イオン  $(0.1 \sim 20) \times 10^{-4} \text{ M}$  の範囲で良好な直線となった。普通河川水中に存在する程度のイオンは定量を妨害しない。再現性は各イオンとも相対標準偏差で1.5%以内であった。検出限界は塩化物イオン 0.1 ppm、硫酸イオン 0.2 ppm、硝酸イオン 0.1 ppmであった。実際試料(河川水、水道水)に応用し、満足の結果を得た。

## 1 緒言

1982年にSmallらによって報告された溶離イオンの吸光度の減少を利用したイオンクロマトグラフィーの新しい概念<sup>1)2)</sup>は、一般的なHPLC装置に適用することができるという利点があり、最近実用例の報告もなされている<sup>3)~9)</sup>。Smallらは溶離イオンとして、フタレート、トリメセート(1,3,5-ベンゼントリカルボキシレート)、トルエンスルホネート及びベンゼンジスルホネートイオンについて検討し、中でもフタレートイオンが最も好ましいものとして推奨している。しかし、フタレートイオンを用いて塩化物、硫酸、硝酸イオンの分離定量を行おうとする場合には、硫酸イオンの溶離が遅いために約10分の分析時間が必要である。そこで著者らは、河川水試料の分析を目的とし、分析の迅速化、高感度化を検討した。その結果、溶離イオンとしてトリメリテートイオン(1,2,4-ベンゼントリカルボキシレートイオン)を用いることにより、塩化物、硫酸、硝酸イオンの定量が短時間(約4分間)で可能となった。なお、本研究の河川水の分析では感度の点から258 nmを用いたが、トリメ

リテートイオンの250 nm以上の吸収はトリカルボン酸イオンの中で最も強く、最も長波長側にまで存在する。従って、短波長域(250 nm付近)に吸収を示す有機物共存時には長波長での感度の良い測定も可能となる。更にトリメリット酸は他の二者に比べ安価であり、高純度のものが入手しやすいという利点もある。

## 2 実験

### 2.1 試薬

溶離イオン溶液：試薬特級ベンゼンカルボン酸を当量の水酸化ナトリウムと共に水に溶解し、 $10^{-2} \text{ M}$  溶液とした(pH約7.5に調整)。適宜蒸留水で希釈し、 $0.45 \mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾過後、超音波脱気して溶離液として用いた。

塩化物イオン溶液：試薬特級塩化ナトリウムをるつぼ中 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ で30分間強熱後、2時間減圧乾燥したものをひょう量し、蒸留水に溶解して $10^{-1} \text{ M}$  溶液とした。

硫酸イオン、硝酸イオン溶液：試薬特級硫酸ナトリウム及び硝酸カリウムを2時間減圧乾燥( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ mmHg}$ )した後ひょう量し、蒸留水に溶解して $10^{-1} \text{ M}$  溶液とした。

これらの試料イオンの溶液を適宜希釈、混合して標準試料溶液とした。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

\* 岡山大学理学部：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

## 2.2 装置

カラム：東洋曹達工業製 TSK gel IC-Anion-PW (内径 4.6 mm, 長さ 50 mm, 粒径 10  $\mu$ m) を用い, 25  $^{\circ}$ C の恒温槽中に保持した。

ポンプ：東洋曹達工業製 HLC-803D を用い, 20  $\mu$ l サンプルループ付き Rheodyne 製 7125 型試料注入バルブにより試料を注入した。

検出器：東洋曹達工業製 UV-8 II 型波長可変型紫外吸光度検出器を用いた。

## 2.3 操作法

ベンゼンカルボキシレートイオン溶離液を流量 1.1 ml/min で流し, ベースラインを安定させる。標準試料溶液 {塩化物イオン : (0.8~4.0)  $\times 10^{-4}$  M, 硫酸イオン : (0.4~2.0)  $\times 10^{-4}$  M, 硝酸イオン : (0.2~1.0)  $\times 10^{-4}$  M} 又は実際試料を注入バルブにより注入し, 溶離イオンの吸光度の減少を各波長で測定し, その減少のピーク高さから各イオンを定量する。

## 3 結果と考察

### 3.1 溶離イオンの比較

**3.1.1 吸収曲線の比較** Fig. 1 に 5 種のベンゼンカルボン酸イオンの吸収曲線を示す, 250 nm よりも長波長側においてはピロメリテートイオン, トリメリテートイオンの吸収が他の三者に比べて非常に大きく, 又長波長

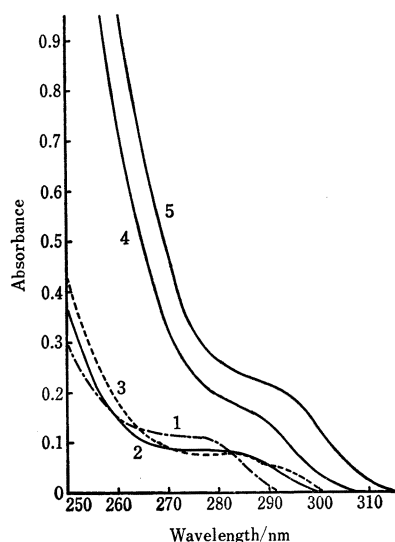


Fig. 1 Absorption spectra

1: phthalate ion, 2: hemimellitate ion, 3: trimesate ion, 4: trimellitate ion, 5: pyromellitate ion; pH: 7.5; concentration of eluent ion:  $1.6 \times 10^{-4}$  M

側にまでわたっている。従ってピロメリテートイオン, トリメリテートイオンを用いれば, 長波長側においても高感度化が可能である。すなわち, UV の 250 nm 付近に吸収を持つような有機物が試料に共存する場合には, 長波長の 300 nm 付近で測定すれば短波長側に吸収を持つものの妨害を低下させることが可能となる。感度の点から言えばピロメリテートイオンが最も良いが, 3.1.2 で述べるようにピロメリテートイオンは溶離能が大きすぎるため低濃度でしか用いられず, 河川水の分析には適さない。そこで溶離能も比較的大きく, 長波長側の吸収も大きいトリメリテートイオンを用いることにした。

**3.1.2 塩化物イオン, 硝酸イオン及び硫酸イオンのキャパシティーファクター ( $\log k'$ ) の比較** Table 1 に塩化物, 硝酸及び硫酸イオンの  $\log k'$  を示す。溶離イオンの溶離能はピロメリテートイオン > トリメリテートイオン > トリメリテートイオン > ヘミメリテートイオン > フタレートイオンの順に小さくなっている。感度の点から言えばピロメリテートイオンが最も高感度となるが, 溶離能が大きすぎるため, 低濃度で使用しなければならず, 検量線の直線範囲も狭くなる。ピロメリテートイオンは雨水などのイオン濃度の低い試料の分析に適する。一方, フタレートイオンの溶離能は小さすぎるため, 高濃度で使用しなければならない。このため感度は低下するが, 高濃度試料の分析には適する。日本の河川水に含まれている塩化物, 硝酸, 硫酸イオンの分析のためには 3 価イオンのベンゼンカルボキシレートイオンが適当である。長波長側での強い吸収, 純度の良さ (市販品で 99% 以上), 安価な点などを考慮すればトリメリテートイオンが最適であろう。Fig. 2 に各溶離イオンを用いた場合の実際試料のクロマトグラムを示す。これからもトリメリテートイオンが河川水の分析に適当な

Table 1 Comparison of eluent ions

Eluent ion	$\lambda$ /nm	Capacity factor ( $\log k'$ )		
		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Phthalate <sup>a)</sup>	255	0.632	1.039	1.200
Hemimellitate <sup>b)</sup>	256	0.334	0.772	0.524
Trimellitate <sup>c)</sup>	278	0.201	0.635	0.330
Trimesate <sup>d)</sup>	257	0.061	0.467	0.097
Pyromellitate <sup>e)</sup>	289	-0.011	0.466	-0.069

pH of eluent: 7.5; a) 1,2-benzenedicarboxylate ( $pK_1=3.14$ ,  $pK_2=5.40$ ); b) 1,2,3-benzenetricarboxylate ( $pK_1=2.62$ ,  $pK_2=3.82$ ,  $pK_3=5.51$ ); c) 1,2,4-benzenetricarboxylate ( $pK_1=2.52$ ,  $pK_2=3.85$ ,  $pK_3=5.20$ ); d) 1,3,5-benzenetricarboxylate ( $pK_1=3.13$ ,  $pK_2=3.89$ ,  $pK_3=4.70$ ); e) 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate ( $pK_1=1.92$ ,  $pK_2=2.82$ ,  $pK_3=4.49$ ,  $pK_4=5.64$ )

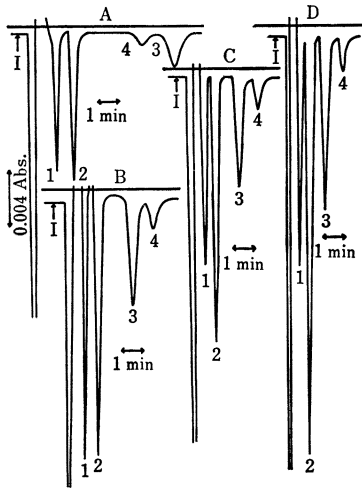


Fig. 2 Examples of chromatograms for practical samples (tap water)

Eluent (pH 7.5): A phthalate ion ( $1.2 \times 10^{-3}$  M), 257 nm; B hemimellitate ion ( $4.8 \times 10^{-4}$  M), 250 nm; C trimellitate ion ( $4 \times 10^{-4}$  M), 270 nm; D trimesate ion ( $2.4 \times 10^{-4}$  M), 250 nm. A: sampled on June 14, 1985, (1)  $\text{HCO}_3^-$ , (2)  $\text{Cl}^-$  9.5 ppm, (3)  $\text{SO}_4^{2-}$  7.9 ppm, (4)  $\text{NO}_3^-$ -N 0.72 ppm; B: sampled on May 27, 1985, (1)  $\text{HCO}_3^-$ , (2)  $\text{Cl}^-$  8.1 ppm, (3)  $\text{SO}_4^{2-}$  4.1 ppm, (4)  $\text{NO}_3^-$ -N 0.75 ppm; C: sampled on May 7, 1985, (1)  $\text{HCO}_3^-$ , (2)  $\text{Cl}^-$  7.9 ppm, (3)  $\text{SO}_4^{2-}$  7.3 ppm, (4)  $\text{NO}_3^-$ -N 0.56 ppm; D: sampled on May 21, 1985, (1)  $\text{HCO}_3^-$ , (2)  $\text{Cl}^-$  9.1 ppm, (3)  $\text{SO}_4^{2-}$  7.2 ppm, (4)  $\text{NO}_3^-$ -N 0.54 ppm. I: sample injection

ことが分かる。

**3.1.3 溶離イオン濃度の影響** Fig. 3 に溶離イオン濃度の影響について調べた結果を示す。( $\log k' - \log [\text{eluent}]$ ) のプロットは直線関係を示し、その傾き ( $S_{E^{n-}}$ ) の比,  $S_{E^{2-}} : S_{E^{3-}} : S_{E^{4-}} = (1/2) : (1/3) : (1/4)$  となっている。又、硫酸イオンは1価イオン(塩化物及び硝酸イオン)の2倍となっている。トリメリテートイオンを用いる場合には  $4 \times 10^{-4}$  M (対数值 -3.4) 程度が好ましいことが分かる。

**3.2 トリメリテートイオンを溶離イオンとする分析**

**3.2.1 溶離イオン溶液の pH の影響** トリメリット酸溶液 ( $4 \times 10^{-4}$  M) の pH を 4.0~8.5 の間で変化させたときの  $\log k'$  の値の変化を Fig. 4 に示す。低い pH 域では、カルボキシル基の解離が不十分なため溶離に時間がかかるが、pH が高くなるに従って溶離時

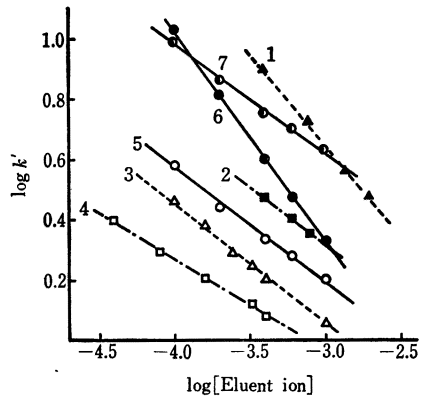


Fig. 3 Plot of capacity factor against eluent ion concentration

1: phthalate ion,  $\text{Cl}^-$ ; 2: hemimellitate ion,  $\text{Cl}^-$ ; 3: trimesate ion,  $\text{Cl}^-$ ; 4: pyromellitate ion,  $\text{Cl}^-$ ; 5: trimellitate ion,  $\text{Cl}^-$ ; 6: trimellitate ion,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 7: trmellitate ion,  $\text{NO}_3^-$

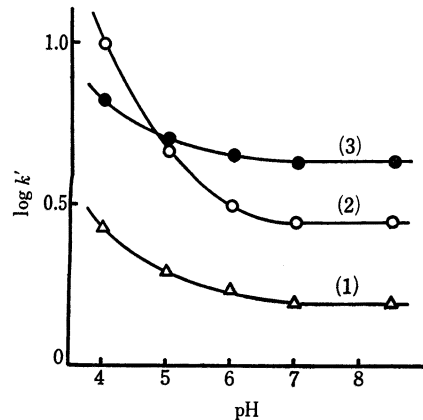


Fig. 4 Effect of pH on capacity factor  
(1) chloride, (2) sulfate, (3) nitrate

間は短くなる。pH 7.0 以上で一定の溶離時間を示すので、溶離液の pH は 7.5 とした。

**3.2.2 検量線** 2.3 の操作法に従い得られたクロマトグラムの一例を Fig. 5 に示す。検量線は、塩化物イオン ( $0.8 \sim 10$ )  $\times 10^{-4}$  M, 硫酸イオン ( $0.4 \sim 4$ )  $\times 10^{-4}$  M, 硝酸イオン ( $0.1 \sim 20$ )  $\times 10^{-4}$  M で原点を通る直線となった。検出限界 ( $S/N=3$  に相当) は、塩化物イオン 0.1 ppm, 硫酸イオン 0.2 ppm, 硝酸イオン 0.1 ppm であった。

**3.2.3 共存イオンの影響** 河川水に存在すると思われる主な陰イオン, 陽イオンについて、塩化物イオン,

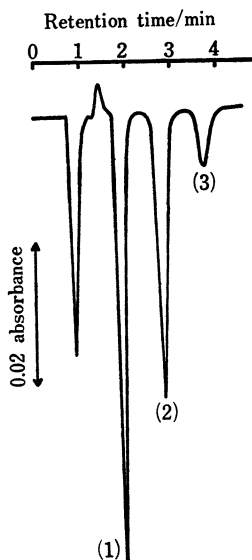


Fig. 5 Typical chromatogram of standard mixture

(1) chloride :  $4 \times 10^{-4}$  M, (2) sulfate :  $2 \times 10^{-4}$  M, (3) nitrate :  $1 \times 10^{-4}$  M; Column : TSK gel IC-Anion-PW, mobile phase :  $4 \times 10^{-4}$  M trimellitate (pH 7.5), flow rate : 1.1 ml/min, temperature : 25 °C, wavelength : 258 nm

硫酸イオン及び硝酸イオンの定量に及ぼす影響を調べた結果を Table 2 に、陰イオンの  $\log k'$  値を Table 3 に示す。炭酸水素イオン、リン酸水素イオンは多量に存在すると塩化物イオンに対し妨害を示し、又多量に存在する亜硝酸イオン、臭化物イオンは硫酸イオンの定量の妨害となるが、河川水中のこれらのイオンの濃度は普通

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of chloride, sulfate and nitrate

Ion	Tolerable concentration/M
Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$4 \times 10^{-4}$
Mg <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-4}$
Fe <sup>3+</sup> , F <sup>-</sup>	10 <sup>-4</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-3</sup>

Table 3 Capacity factors of some anions

Anion	$\log k'$	Anion	$\log k'$
F <sup>-</sup>	-0.179	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.372
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.006	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.447
HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.179	Br <sup>-</sup>	0.502
Cl <sup>-</sup>	0.192	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.621

許容範囲内である。

### 3.3 実際試料 (河川水, 水道水) の分析

**3.3.1 操作** 河川水試料は、採水後一兩日中に 2.3 に従って測定し、ピーク高さより濃度を求めた。なお試料は 0.45 μm メンブランフィルターを通して注入した。

**3.3.2 定量結果** 岡山県及び広島県内の河川及び水道水中の塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンを定量した結果を Table 4 に示す。回収率は、いずれもほぼ 100% 前後の良好な結果を示した。又、標準試料及び水道水について再現性の検討を行った結果を Table 5 に示す。各イオンとも、相対標準偏差で 1.5% 以内と良好な結果を示した。なお、これらの実試料中においては、他の陰イオンはすべて妨害しない範囲の濃度であった。

Table 4 Determination of chloride, sulfate and nitrate in river water and tap water

Sample from	Concentration <sup>a)</sup> , ppm (recovery <sup>b)</sup> , %)		
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
Zasu R.	8.1 (99)	8.7 (102)	0.43 (112)
Asahi R.	8.0 (98)	8.7 (102)	0.45 (105)
Nishi R.	8.4 (95)	8.8 (99)	0.44 (92)
Yoshii R.	9.2 (98)	16 (103)	N.D. <sup>c)</sup> (115)
Ashida R.	14 (94)	18 (100)	0.15 (102)
Tap water	11 (97)	9.8 (98)	0.53 (97)

a) Mean of three determinations; b) Mean of two determinations; c) Not detected

Table 5 Reproducibility

	Cl <sup>-</sup> 4 × 10 <sup>-4</sup> M	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 2 × 10 <sup>-4</sup> M	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1 × 10 <sup>-4</sup> M
a) Standard sample (mixture of three anions) (n=7)			
Peak height/mm	185	115	21
Standard deviation/mm	2.5	1.0	0.3
Relative standard deviation, %	1.3	0.87	1.5
b) Tap water (n=10)			
Peak height/mm	110	50	6
Standard deviation/mm	0.4	0.3	0.08
Relative standard deviation, %	0.35	0.56	1.3

### 文 献

- 1) H. Small, T. E. Miller : *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).
- 2) 公開特許公報 (A) 昭 57-20662.
- 3) J. A. Hern, G. K. Rutherford, G. W. van Loon : *Talanta*, **30**, 677 (1984).

- 4) 早川和一, 平木博美, 宮崎元一: 分化, **32**, 504 (1983).
- 5) 早川和一, 蛭名令子, 松本美枝子, 宮崎元一: 分化, **33**, 390 (1984).
- 6) M. Miyazaki, K. Hayakawa, S. Choi: *J. Chromatogr.*, **323**, 443 (1985).
- 7) 吉田育世, 早川和一, 宮崎元一: 衛生化学, **31**, 317 (1985).
- 8) 石川雅章, 山本政利, 増井俊夫, 早川和一, 宮崎元一, 中澤裕之, 藤田昌彦: 分化, **35**, 309 (1986).
- 9) B. B. Sithol, R. D. Guy: *Analyst* (London), **111**, 395 (1986).

☆

**Comparison of separation efficiency of benzene carboxylate derivatives for the determination of chloride, sulfate and nitrate ions in river water by indirect photometric ion chromatography.** Shoji MOTOMIZU, Ikuo SAWATANI, Takashi HIRONAKA, Mitsuko OSHIMA and Kyoji TÔEI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsumishimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

Rapid and sensitive determination of chloride, sulfate and nitrate ions in river water was achieved by ion chromatography with UV photometric detector. Comparison of elution ability of eluent ions was made by using phthalate, hemimellitate, trimellitate, tri-

mesate and pyromellitate ions at pH 7.5. Trimellitate solution ( $1,2,4$ -benzenetricarboxylate,  $4 \times 10^{-4}$  M) is superior to other eluent ions because of its strong light-absorption at longer wavelength beyond 250 nm, suitable ability of elution for chloride, sulfate and nitrate ions, low price, high purity and easy availability. An anion exchange column (TSK gel IC-Anion-PW, 4.6 mm i.d.  $\times$  50 mm) was used. Twenty microliters of sample solution was injected and decrease in absorbance of the trimellitate eluent at 250~300 nm was detected. The calibration curves were linear in the range of  $(0.8 \sim 10) \times 10^{-4}$  M for chloride,  $(0.4 \sim 4) \times 10^{-4}$  M for sulfate and  $(0.1 \sim 20) \times 10^{-4}$  M for nitrate. By the proposed method, chloride, sulfate and nitrate in river water were determined within four min. The relative standard deviations of ten measurements of tap water were 0.35% for chloride, 0.56% for sulfate and 1.3% for nitrate, respectively.

(Received July 28, 1986)

**Keyword phrases**

ion chromatography with photometric detector; comparison of eluent ions; elution with trimellitate solution; determination of chloride, sulfate and nitrate ions in river water.