

イオンクロマトグラフ法ノンサプレッサー方式による塩化物イオンの測定

山崎康廣

1 目的

イオンクロマトグラフ法には検出器の前にサプレッサーを設置するサプレッサー方式と設置しないノンサプレッサー方式があり、塩化物イオンはサプレッサー方式で測定する場合が多い。サプレッサー方式で測定する場合、当センターで管理するイオンクロマトグラフ計では、測定中にサプレッサーゲルという溶液を継続的に流さなくてはならないため、コスト面や操作性を考えるとノンサプレッサー方式での測定が望ましい。近年、塩化物イオンの測定検体数が増えていることから、ノンサプレッサー方式での測定の可否を検討した。

2 調査方法

サプレッサー方式とノンサプレッサー方式で塩化物イオン標準液と水道水を測定し、その結果を比較した。

2.1 装置及び分析条件

図1のとおりである。装置は同一機種だがサプレッサーがある装置とない装置を個別に使用した。溶離液と分離カラムは同じものを使用した。流速等の分析条件は同一とした。

2.2 塩化物イオン標準液による検量線の比較及び検出下限値、定量下限値の算出

1, 5, 10, 20, 30, 40, 50mg/Lの塩化物イオン標準液で検量線を作成し、その時の面積値、検量線の形状や相関係数を比較した。また、各標準液の面積値を検量線により濃度換算し、設定濃度との差を確認した。

検出下限値、定量下限値の算出は、JIS K 0127 11.5 と 11.6 を参考に実施した。検出下限値は1mg/Lの標準液を連続5回測定して得られた面積値の標準偏差に4.26を乗じ、その値を濃度変換したものとした。定量下限値は検出下限値に3を乗じた値とした。

2.3 水道水の測定

当センターの水道水を測定し、ピークの検出状況を比較した。

3 結果

3.1 塩化物イオン標準液による検量線の比較

3.1.1 面積値の比較

塩化物イオン標準液による検量線の面積値の結果を表1に示す。

面積値はサプレッサー方式のほうが大きかった。ノンサプレッサー方式でも1mg/Lでピークが検出された(図2参照)。

また、サプレッサー方式では0mg/Lの標準液でもピークが検出されたがノンサプレッサー方式ではピークが検出されなかった。そのため、ノンサプレッサー方式では検量線補正が必要ないことになる。

イオンクロマトグラフ分析装置
: IC-2010 (東ソー(株)製)
検出: 電気伝導度
カラム: TSKgel SuperIC-AZ(4.6mmI.D.×15cm)
TSKgel guardcolumn SuperIC-AZ
(4.6mmI.D.×1cm)
溶離液: 380mmol/L 炭酸水素ナトリウム
+ 300 mmol/L 炭酸ナトリウム
サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-A
流速: 0.8mL/min
注入量: 10 μ L
温度: 40 $^{\circ}$ C

図1 装置及び分析条件

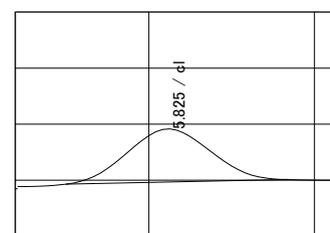


図2 Cl⁻1mg/L
(ノンサプレッサー方式)

	サブプレッサー方式	ノンサブプレッサー方式
Std_0mg/L	0.2	0.0
Std_1mg/L	13.7	1.4
Std_5mg/L	74.5	6.9
Std_10mg/L	161.7	13.6
Std_20mg/L	363.9	27.9
Std_30mg/L	566.4	40.9
Std_40mg/L	801.0	55.1
Std_50mg/L	1045.2	69.9

	サブプレッサー方式			ノンサブプレッサー方式
	累乗式	2次式	直線式	直線式
Std_1mg/L	1.0	1.3	2.4	1.1
Std_5mg/L	4.8	4.8	5.3	5.1
Std_10mg/L	9.6	9.7	9.4	9.9
Std_20mg/L	20.0	20.3	19.0	20.2
Std_30mg/L	29.8	29.9	28.7	29.5
Std_40mg/L	40.6	40.1	39.8	39.7
Std_50mg/L	51.6	50.0	51.4	50.4
相関係数	0.9995	0.9999	0.9965	0.9997

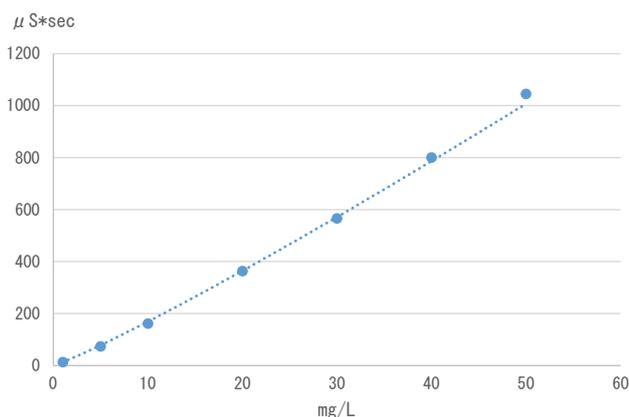


図3 検量線 (サブプレッサー方式)

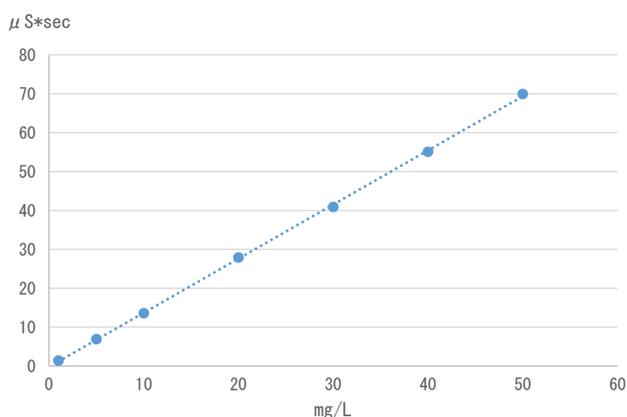


図4 検量線 (ノンサブプレッサー方式)

3・1・2 検量線形状等の比較

図3と4に検量線の形状を示す。ノンサブプレッサー方式は直線を示したのに対し、サブプレッサー方式の検量線はやや曲線気味であった。

標準液の面積値を検量線で濃度換算した結果を表2にまとめた。サブプレッサー方式についてはやや曲線気味であったため直線式に加えて累乗式($y=ax^b$)、二次式($y=ax^2+bx+c$)の3種類で算出した。なお、Std_0mg/Lの面積値は極めて小さかったため検量線の補正には使用しなかった。どれも設定濃度に近い値を示したが、直線式の値は累乗式や二次式より設定濃度から離れた数値を示した。相関係数も直線式が一番劣っていた。累乗式と二次式を見比べると、相関係数はほぼ同じ値であったが、1mg/Lでは二次式が1.3mg/Lと30%離れていた。累乗式は40mg/L以上になると設定濃度から離れる傾向が見られた。

ノンサブプレッサー方式については直線式で濃度換算した。どの濃度でも設定濃度とほぼ同じ値を示し、サブプレッサー方式の2つの曲線式のように濃度域による特徴もなかった。相関係数も0.9997と精度的に問題のない数字であった。

3・2 塩化物イオン標準液による検出下限値と定量下限値

結果を表3に示す。サブプレッサー方式は累乗式で算出した。検出下限値・定量下限値ともサブプレッサー方式の方が優れているが、ノンサブプレッサー方式でも定量下限値は0.7mg/Lであり、目的である廃棄物関係試料の塩化物イオンの分析をする上で支障ない濃度であった。

	サブプレッサー方式	ノンサブプレッサー方式
1mg/L	13.8	1.3
面積値	13.7	1.4
1mg/L	13.8	1.4
1mg/L	14.0	1.4
1mg/L	13.8	1.3
標準偏差	0.09484	0.03084
検出下限値	0.04	0.23
定量下限値	0.13	0.70

※ 面積値の単位：μ S*sec

※ 検出・定量下限値の単位：mg/L

3・3 水道水の測定

当センターの水道水の測定結果を図5と6に示す。ノンサプレッサー方式の塩化物イオンのピーク高さはサプレッサー方式の1/10程度になってしまうが、形状に問題はない。塩化物イオン濃度は、サプレッサー方式が19.6mg/L、ノンサプレッサー方式が20.0mg/Lとほぼ同じであった。

サプレッサー方式の場合、塩化物イオンの他に、硝酸態窒素イオンや硫酸イオンが検出されたが、ノンサプレッサー方式で検出されたのは塩化物イオンのみであった。そのため、塩化物イオンだけを測定する場合、ノンサプレッサー方式は、サプレッサー方式より1検体当たりの測定時間を短くすることが可能である。

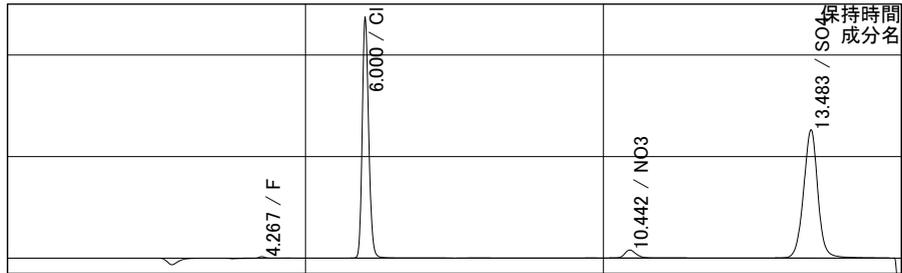


図5 水道水測定結果（サプレッサー方式）

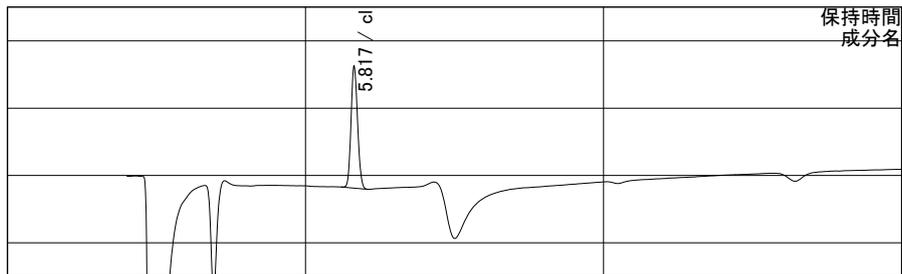


図6 水道水測定結果（ノンサプレッサー方式）