

高温水を移動相とした陰イオン交換クロマトグラフィーにおけるイオン性化合物の保持挙動

日大生産工（院）○田口 晃彦 日大生産工 齊藤 和憲
産総研計測標準 鎗田 孝 日大生産工 澁川 雅美

【緒言】

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）は現在最も多用されている分離分析法の一つであるが、通常移動相として汎用されている有機溶媒は環境や人体に悪影響を及ぼすことが懸念されており、あらゆる分析法においてその削減が求められている。一方、環境適応型の分離分析法として高温高压状態の水、いわゆる超高温水を移動相とした超高温水クロマトグラフィー（Superheated Water Chromatography, SWC）が近年注目されている。SWC は水の物性が温度に依存して変化することを利用した溶出力の制御、および移動相の温度上昇によるカラム効率の向上を目的としている^{1, 2)}。

これまで SWC においては主に逆相系固定相が用いられ、試料化合物との疎水性相互作用によって分離が行われる場合が多い。そのため、イオン性化合物の分離を SWC によって行った例はほとんどない。そこで本研究では SWC の適用範囲を広げることが目的とし、陰イオン交換系におけるイオン性化合物の保持挙動を移動相として高温水を用いて検討した。

【実験】

本研究で使用した SWC システムの概略を Fig.1 に示す。カラムオーブンはガスクロマトグラフ用のものを用い、カラムオーブン内部にプレヒートコイル（0.5 mm i.d. × 3 m）および Cl 形陰イオン交換樹脂である三菱化学製 DIAION CDR-10 を充填したカラム（3.9 mm

i.d. × 100 mm）を設置した。溶離液は 0.05 および 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液（NaClO₄）を用い、デガッサーで脱気し、流量 0.6 ml/min で通液した。試料化合物は硝酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（NaBS）、*m*-ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム（*m*-Na₂BDS）および *p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム（*p*-NaHBS）を用い、それぞれ溶離液に溶解して、濃度を 0.3 mM としたものを用いた。カラム温度は 40, 60, 80, 100, 120 および 140 °C、背圧は 3 MPa とし、検出はフォトダイオードアレイ検出器を用いて行った。

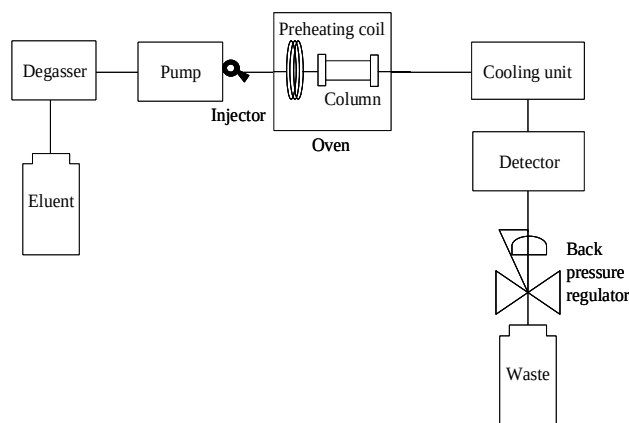


Fig.1 Schematic diagram of SWC system.

【結果および考察】

陰イオン交換系におけるイオン性化合物の保持挙動を検討する際の温度範囲を決定するために、陰イオン交換樹脂の耐熱性を検討し

Retention Behavior of Ionic Compounds in Anion-Exchange Chromatography

Using Superheated Water as the Mobile Phase

Akihiko TAGUCHI, Kazunori SAITOH, Takashi YARITA and Masami SHIBUKAWA

た。溶離液として 0.05 M NaClO₄, 試料として NO₃⁻, BS⁻, BDS²⁻を混合した 0.3 mM 混合溶液を用い, カラム温度が 100, 120, 140 °Cにおける保持係数を6時間毎に1週間測定した。Fig.2 にカラム温度 140 °Cにおける結果を示す。100 および 120 °Cにおいては保持係数に変化はなかったが, Fig.2 に示したように 140 °Cでは保持係数は時間経過とともに減少した。

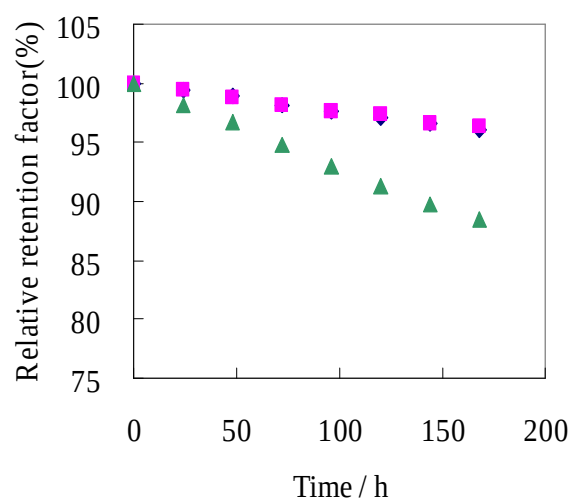


Fig.2 Duration test of anion-exchange resin at 140 °C.

◆: NO₃⁻, ■: BS⁻, ▲: BDS²⁻

Fig.3 は各温度における保持係数の測定後に陰イオン交換樹脂のイオン交換容量を測定した結果を示したものである。100 および 120 °Cにおいては陰イオン交換樹脂のイオン交換容量にほとんど変化はなかったが, 140 °Cでは大きく減少した。このことは 140 °Cで陰イオン交換樹脂の交換基が脱離したことを示している。これにより, 140 °Cにおけるイオンの保持係数の減少はイオン交換容量の低下によるものであることがわかった。

以上のことから, カラム温度の上限は 120 °Cとした。

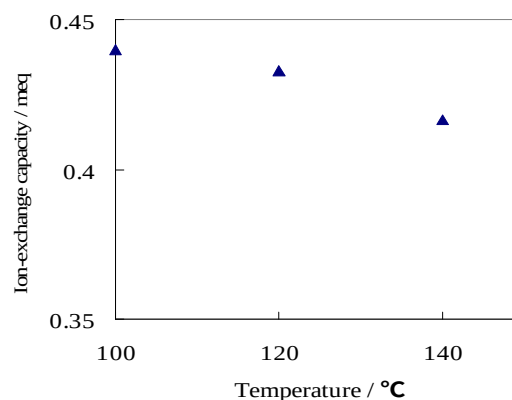


Fig.3 Ion-exchange capacity of anion-exchange resin determined after the duration test.

次に 0.1 M NaClO₄を溶離液として用い, BS⁻, BDS²⁻, HBS⁻の保持挙動を検討した。その結果を Fig.4 に示す。温度上昇に伴い, BS⁻, HBS⁻の保持は減少したのに対し, BDS²⁻の保持は大きくなった。このことから温度を変えることで陰イオンの保持を制御できることがわかった。

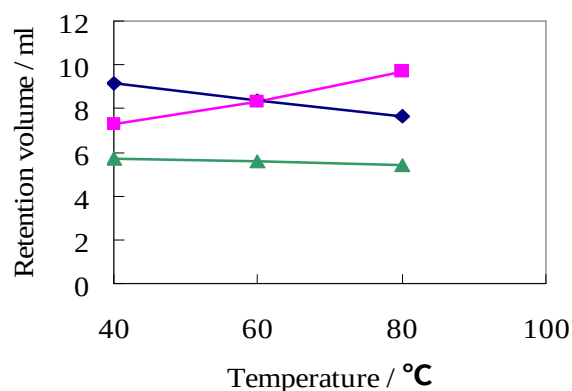


Fig.4 Dependence of Retention volumes of organic anions on temperature.

Eluent: 0.1 M NaClO₄

◆: BS⁻, ■: BDS²⁻, ▲: HBS⁻

【参考文献】

- 1) R.M. Smith, R.J. Burgess, *J. Chromatogr. A*, **785** (1997) 49.
- 2) C. Zhu, M. David, A.C. Stephen, *LCGC ASIA PACIFIC*, **8** (2005) 48