

超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 無機及び有機陰イオンの保持挙動

日大生産工(院) 田口 晃彦
日大生産工 齊藤 和憲, 日秋 俊彦
産総研 鎗田 孝
埼玉大院 澁川 雅美

1. 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, 水のみを移動相とした環境調和型の分離分析法である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 で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てきた。そのため, SWC をイオン性化合物の分離に適用した例はほとんど報告されていない。そこで本研究では SWC の適用範囲を拡大することを目的とし, 陰イオン交換系における無機および有機陰イオンの保持挙動に及ぼす温度の効果を検討した。

2. 実験

2.1 SWC システム

カラムオープンはガスクロマトグラフ用

のものを用い, カラムオープン内部にプレヒートコイル(3 m×0.5 mm i.d.)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(100 mm×3.9 mm i.d.)を設置した。検出器はフォトダイオードアレイ検出器を用いた。

2.2 陰イオン交換樹脂の耐熱性試験

溶離液として 0.05 M NaClO₄ 水溶液を用い, 試料としては NO₃⁻, ベンゼンスルホン酸イオン(BS⁻), *m*-ベンゼンジスルホン酸イオン(BDS²⁻)を混合した 0.3 mM 溶液を用いた。カラム温度が 80-160 °C における保持係数を 6 時間毎に 1 週間測定することで評価した。

イオン交換容量はまず 0.05 M NaNO₃ 水溶液をイオン交換カラムに通液して対イオンを NO₃⁻とし, 次いで, 純水で洗浄を行った後に, 0.05 M NaClO₄ 水溶液を通液して NO₃⁻を溶出させ, これをメスフラスコに採取し, この溶液の吸光度を測定して算出した。

2.3 イオン性化合物の保持挙動の検討

溶離液は 0.1 M NaClO₄ 水溶液および 0.1 M NaCl 水溶液を用い, デガッサーで脱気し, 流量 0.6 ml/min で通液した。試料は IO₃⁻,

Retention Behavior of Inorganic and Organic Anions in Anion-Exchange Chromatography
Using Superheated Water as Mobile Phase

Akihiko TAGUCHI, Kazunori SAITOH, Toshihiko HIAKI,
Takashi YARITA and Masami SHIBUKAWA

Br⁻, NO₃⁻, I⁻, SCN⁻, C₂O₄²⁻, S₂O₃²⁻, CrO₄²⁻に加えて、芳香環を持つ BS⁻, *p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン(HBS⁻), *p*-トルエンスルホン酸イオン(TS⁻), *p*-クロロベンゼンスルホン酸イオン(CBS⁻), *p*-スチレンスルホン酸イオン(SS⁻), BDS²⁻, 1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン(1,5-NDS²⁻)を用い、溶離液に溶解して濃度を 0.3 mM としたものをを用いた。また、ベンゼンは溶離液に溶解して濃度を 10 mM としたものをを用いた。サンプルループ体積は 20 μl, カラム温度は 40-160 °C, 背圧は 3 MPa とした。

3. 結果および考察

3.1 陰イオン交換樹脂の耐熱性

Fig.1 は陰イオン交換樹脂の耐熱性について検討した結果を示したものである。カラム温度が 120 °C までは各々のイオンの保持係数に変化は見られなかった。しかし、140 °C および 160 °C では各々のイオンの保持係数は時間経過とともに減少した。

Fig.2 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である。100 °C および 120 °C ではイオン交換容量に変化は見られなかったが、140 °C および 160 °C では大きく減少した。これは高温水を通液したことにより、陰イオン交換樹脂の官能基が脱離したためと考えられる。このことより、140 °C および 160 °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と推定される。以上のことから、カラム温度の上限は 120 °C とした。

3.2 一価および二価無機陰イオンの保持挙動

NaClO₄ および NaCl 系における一価無機陰イオンの分配係数の温度依存性を検討した。その結果を Fig.3 に示す。NaClO₄系では温度上昇に伴い、IO₃⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻の保

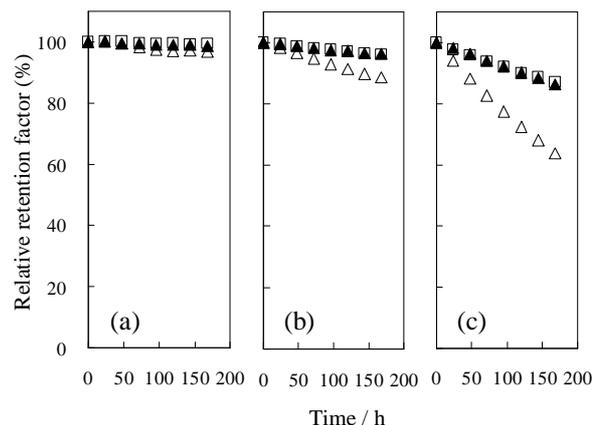


Fig.1 Duration test of anion-exchange resin.

Column temperature : (a) 120 °C, (b) 140 °C, (c) 160 °C

Sample : NO₃⁻, BS⁻, BDS²⁻

Sample concentration : 0.3 mM

Flow rate : 0.6 ml/min

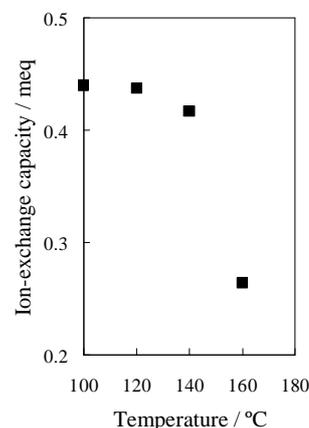


Fig.2 Ion-exchange capacity of anion-exchange resin determined after the duration test.

持は増加したのに対し、SCN⁻の保持は減少した。一方、NaCl系では温度上昇に伴い、IO₃⁻の保持は増加したが、Br⁻, NO₃⁻, I⁻の保持は減少した。NaClO₄系よりも、NaCl系での保持が大きいのはCl⁻に比べて、ClO₄⁻の溶出力が大きいためである。溶離剤イオンの分配係数、すなわちNaClO₄系におけるClO₄⁻またはNaCl系におけるCl⁻の分配係数をイオン交換容量から求めたところ、温度上昇に伴って、全ての一価無機陰イオンの分配係数は溶離剤イオンの分配係数に収束する傾向を示すことがわかった。これは温度上

昇に伴って陰イオンの水和構造が破壊され、それぞれのイオンの水和構造の相違が小さくなったために、イオン交換選択性が減少することが原因と考えられる。

一方 Fig.4 は、 NaClO_4 系における二価の無機陰イオンの分配係数の温度依存性について検討した結果を示したものである。温度上昇に伴って、全てのイオンの保持が増大した。これは温度上昇に伴って陰イオンの水和構造が破壊され、陰イオンと固定相間の静電的相互作用の寄与が大きくなること、すなわち一価イオンである ClO_4^- に対して、二価試料イオンのイオン交換基との相互作用が大きくなることによると考えられる。

3.3 芳香族スルホン酸イオンの保持挙動

一価および二価芳香族スルホン酸イオンの分配係数の温度依存性を検討した。その結果をそれぞれ Fig.5 と Fig. 6 に示す。二価芳香族スルホン酸イオンの分配係数は二価無機イオンと同様の温度依存性を示したことから、溶離剤イオンとの電荷の違いによるイオン交換選択性の増大の寄与が大きいと考えられる。

しかし、一価芳香族スルホン酸イオンの保持は、温度上昇に伴って減少し、無機陰イオンのように溶離剤イオンの分配係数への収束は見られなかった。この相違は、芳香族スルホン酸イオンの芳香環と陰イオン交換樹脂の基体であるポリスチレンジビニルベンゼンとの相互作用の寄与によるものと考え、ベンゼンの分配係数の温度依存性を検討した。得られた結果を Fig.7 に示す。ベンゼンの分配係数は温度上昇に伴い、他のイオンとは異なり増加していることわかる。これはベンゼンの疎水性吸着によるものであることを示しており、芳香族スルホン酸イオンの保持はイオン交換吸着だけでなく、樹脂基体との相互作用が無視できな

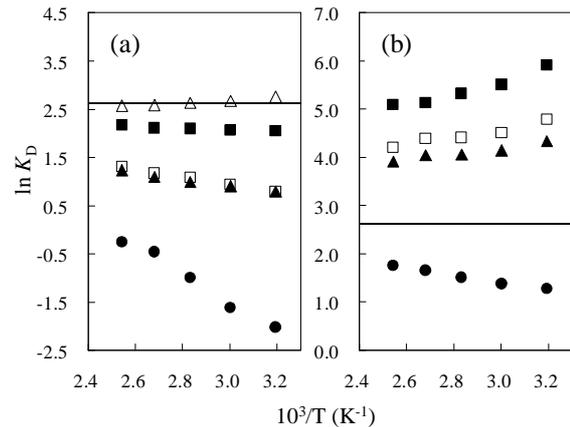


Fig.3 Dependence of distribution coefficients of inorganic anions on temperature.

Eluent : (a) 0.1 M NaClO_4 , (b) 0.1 M NaCl
 Sample : IO_3^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^-
 Solid line : distribution coefficient of eluent ion
 Sample concentration : 0.3 mM
 Flow rate : 0.6 ml/min

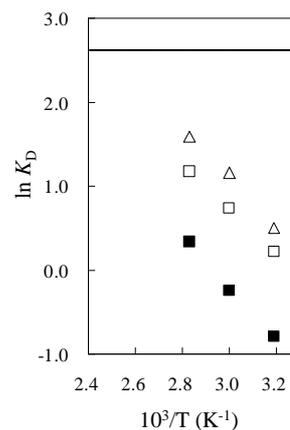


Fig.4 Dependence of distribution coefficients of doubly charged inorganic anions on temperature.

Eluent : 0.1 M NaClO_4
 Sample : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-}
 Solid line : distribution coefficient of eluent ion
 Sample concentration : 0.3 mM
 Flow rate : 0.6 ml/min

いことを示唆している。

4. 結言

本研究では、SWCの適用範囲を拡大することを目的とし、これまでほとんど報告さ

れていない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した。

NaClO₄ および NaCl のどちらの系においても，一価無機陰イオンの分配係数は温度上昇に伴い，溶離剤イオンの分配係数に収束する傾向を示すことがわかった。一方，二価の無機陰イオンは温度上昇に伴い，保持が増大した。これは温度上昇に伴って陰イオンの水和構造が破壊されること，および静電的相互作用の寄与が大きくなることが原因であると考えられる。

また，芳香族スルホン酸イオンの保持は無機陰イオンとは異なる温度依存性を示すことが明らかになった。この結果は，芳香族スルホン酸イオンの保持に及ぼす因子として，イオン交換吸着だけでなく，イオン交換樹脂の基体との相互作用が無視できないことを示していると考えられる。

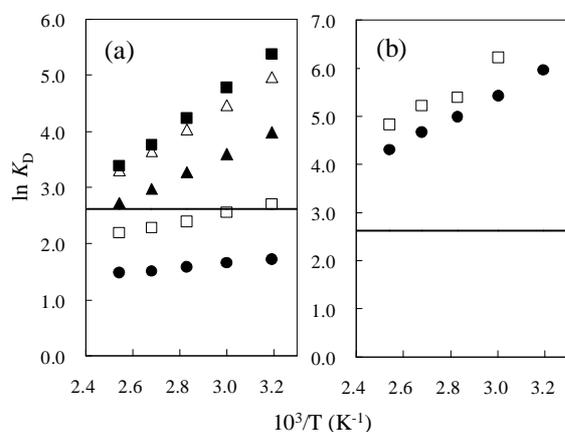


Fig.5 Dependence of distribution coefficients of aromatic sulphonate ions on temperature.

Eluent : (a) 0.1 M NaClO₄ , (b) 0.1 M NaCl
 Sample : HBS⁻ , BS⁻ , TS⁻ , CBS⁻ , SS⁻
 Solid line : distribution coefficient of eluent ion
 Sample concentration : 0.3 mM
 Flow rate : 0.6 ml/min

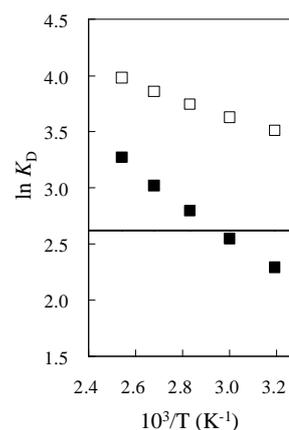


Fig.6 Dependence of distribution coefficients of doubly charged aromatic sulphonate ions on temperature.

Eluent : 0.1 M NaClO₄
 Sample : BDS²⁻ , 1,5-NDS²⁻
 Solid line : distribution coefficient of eluent ion
 Sample concentration : 0.3 mM
 Flow rate : 0.6 ml/min

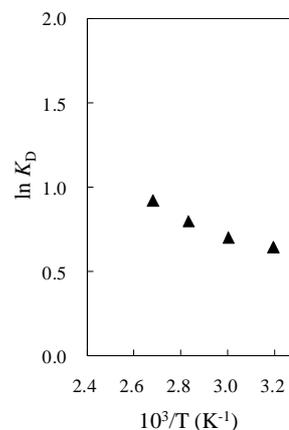


Fig.7 Dependence of distribution coefficient of benzene on temperature.

Eluent : 0.1 M NaClO₄
 Sample : Benzene
 Sample concentration : 10 mM
 Flow rate : 0.6 ml/min

5. 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.