

イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の 臭素イオン、ヨウ素イオンの定量 (I)

中山 和好 小室 芳洵

Determination of Bromide Ion and Iodide Ion in Mineral Spring Water by Ion Chromatography (I)

Kazuyosi NAKAYAMA and Yosinobu KOMURO

I. はじめに

鉱泉水の分析は、鉱泉分析法指針¹⁾により行なわれている。分析においては、鉱泉水が多種の成分を含むという性質上、前処理など複雑な操作を必要とする場合が多い。また、現在でも滴定法のような旧来の方法が使用されており、臭素イオン、ヨウ素イオンも例外ではない。

イオンクロマトグラフィーは、多種のイオンを同時に測定でき、時間的な面、操作性の面で非常に有効である。そのため、多方面の分野で利用されており、鉱泉水についても1, 2報告がなされている²⁾。今回我々は、更に、鉱泉水の分析においてイオンクロマトグラフィーの活用をはかるため、臭素イオン、ヨウ素イオンの2イオンについて種々検討した。

II. 実験

1. 装置および試薬

イオンクロマトグラフ：横河電気 モデルIC100

オートサンプラー：協和精密 KMT型

紫外分光検出器：日本分光 875-UV

電気化学検出器：横河電気 モデルED11

試薬はすべて特級を用いた。測定条件を表-1に示す。

表-1 測定条件

溶離液：30mM-炭酸ナトリウム	2 ml/min
除去液：50mM-ドデシルベンゼンスルホン酸	4 ml/min
注入量：100 μl	
陰イオンプレカラム：PAX1-051	(4.6 φ × 50mm)
陰イオンカラム：SAX1-251	(4.6 φ × 250mm)

2. 実験方法

最初に臭素イオン、ヨウ素イオン標準液を用い、溶離液の種類とイオンの保持時間の関係性を求め、溶離液の選択を行なった。次に、検出器として電気伝導度検出器、紫外分光(UV)検出器、電気化学(ECD)検出器を用いその比較検討を行ない、更に、実サンプルで検討した。

III. 結果と考察

1. 溶離液の選択

溶離液としては、カラムSAX1の場合、標準的には4mM炭酸ナトリウム-4mM炭酸水素ナトリウムが用いられている。しかし、この系では溶出力が弱くヨウ素イオンの保持時間が長くなり、また、ピークの形がブロードになる。このような保持時間の長いイオンの場合、溶出力の強い30mMの炭酸ナトリウムが用いられている。臭素イオン、ヨウ素イオン標準液を用い求めた、溶離液と保持時間の関係を表-2に示す。表の様に30mM炭酸ナトリウムを用いた場合、ヨウ素イオンの保持時間は約17分であり、ピークの形もシャープであった。今回の実験においては、溶離液に30mM炭酸ナトリウムを用い検討した。

表-2 溶離液と保持時間

	Br ⁻	I ⁻
4 mM Na ₂ CO ₃ - 4 mM NaHCO ₃	3.9 min	22.4 min
30mM Na ₂ CO ₃	2.7 min	11.7 min

2. 検出器の比較

イオンクロマトグラフィーにおいて用いられる検出器としては、一般的に電気伝導度検出器が主であり、他に

UV検出器, ECD検出器が用いられている³⁾。後者2つの検出器は, イオン種に選択性があり電気伝導度検出器と比較すると, 測定できるイオンの種類は限られる。臭素イオン, ヨウ素イオンの場合, 濃度差はあるがいずれの検出器でも検出される。以下, 実験より得られた3検出器の特性と問題点を述べる。

1) 電気伝導度検出器

溶離液に30mM炭酸ナトリウムを用いると, 多種の陰イオンの保持時間が臭素イオンと近接してくるため, 鉱泉によっては, 臭素イオンのピークの分離がうまく行かない。図-1にそのクロマトグラムを示す。また, 塩素イオンを数千, 数万mg/lと多量に含む様な場合もテーリングし, 測定できなかつた。ヨウ素イオンは, 保持時間において他のイオンと近接していないため, ピークの分離状態は良好であった。しかし, 感度の点では問題があり, 伝導度のレンジ30μSフルスケールの時, ヨウ素イオン濃度10mg/lにおいて, チャート上のピークの高さは6.5mmであった。

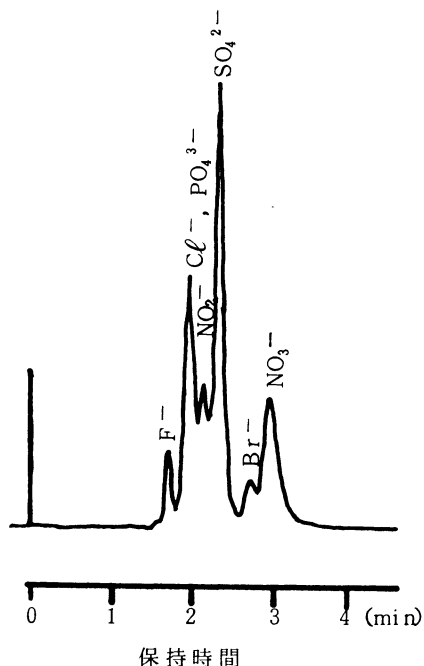


図-1 電気伝導度検出器における標準イオンのクロマトグラム

2) UV検出器

2イオンの最大吸収波長を調べたところ, 臭素イオンは200nm付近であり, ヨウ素イオンは195と225nm付近であった。しかし, 測定において測定波長が200nmよ

り短波長になると, ベースラインが安定せず, 臭素イオンの最大吸収波長, ヨウ素イオンの195nm付近での測定は無理であった。ヨウ素イオンは225nm付近で測定すれば問題はなかつた。220nmで測定したヨウ素イオンの検量線を図-2に示した。良好な直線関係であり, 小数第1位までの測定は可能であった。220nmで同時に測定した臭素イオンの検量線も示したが, 最大吸収波長から離れているため, 感度は低かつた。臭素イオンの保持時間に近接する, 亜硝酸イオン, 硝酸イオンとの分離においては問題はなかつた。(溶離液として4mM炭酸ナトリウム-4mM炭酸水素ナトリウムを用いた場合には臭素イオンは210nmで感度よく測定できる。)

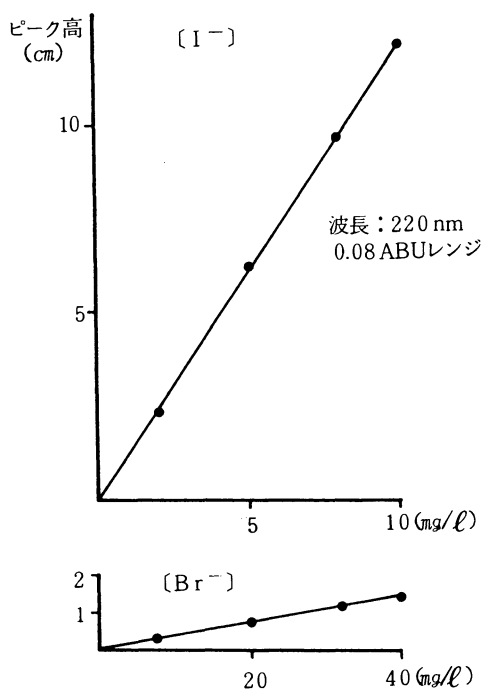


図-2 UV検出器における臭素イオン, ヨウ素イオンの検量線

3) ECD検出器⁴⁾

ECD検出器は, UV検出器よりさらにイオンの選択性が狭くなり, ハロゲン, シアン, 硫化物イオンなどに限られる。そのため, 今回対象にした, 臭素イオン, ヨウ素イオンは他のピークと重なる事なく測定できた。

はじめに, 印加電圧の最適条件を求めた。0Vから始め, 電圧の上昇と共にピークの高さも高くなるが, +0.15Vを越えるとノイズが大きくなり, また, ベースラインが乱れた。+0.1V付近が最適であった。図-3に臭素イオン, ヨウ素イオンのクロマトグラムを示した。

検量線は図-4に示したとおり、臭素イオンの場合、0.25-5.0 (mg/l) (ピーク高0.69-4.5cm)、ヨウ素イオンの場合、0.1-1.0 (mg/l) (ピーク高0.57-5.3cm)の範囲で、両対数関係の直線を示した。濃度が高くなると、直線からはずれた。

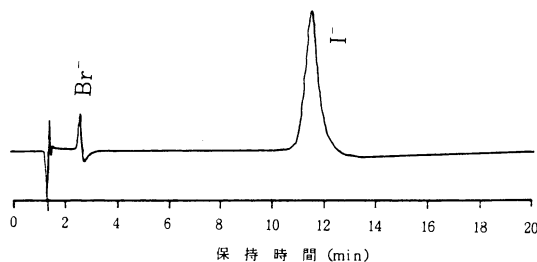


図-3 ECD検出器における臭素イオン、ヨウ素イオンのクロマトグラム

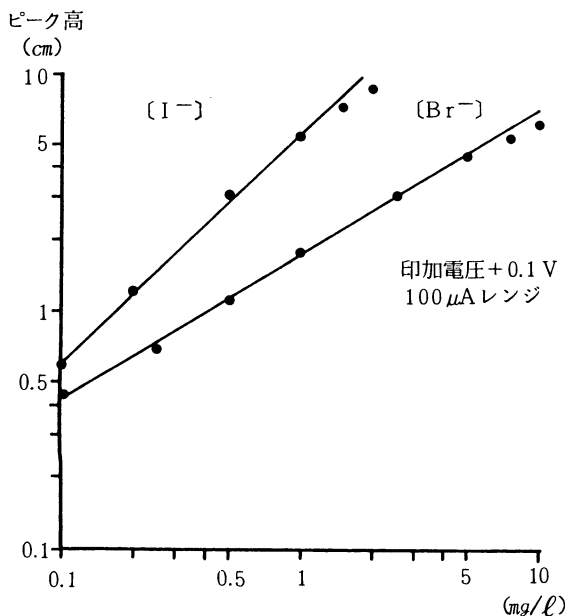


図-4 ECD検出器における臭素イオン、ヨウ素イオンの検量線

以上、3検出器を比較したが、今回の検討においては、感度、妨害物質、両イオンを同時に測定できるという面で、ECD検出器が最適であった。

3. 添加回収試験

ECD検出器を用い、実際の鉱泉水に臭素イオン、ヨウ素イオンを添加して、再現性と回収率を求めた例を示す。用いた鉱泉水の主成分は、表-3のとおりである。

鉱泉水を2倍に希釈し、臭素イオンを0.5、ヨウ素イオンを0.2mg/l添加し測定を行なった。その結果は、繰り返し5回の平均で臭素イオンの回収率99%、バラツ

キSD%=2.2%、ヨウ素イオンの回収率100%、バラツキSD%=0.9%であった。

表-3 鉱泉水の成分

蒸発残留物	2.55	g/kg
Na ⁺	920	mg/kg
K ⁺	25.1	"
NH ₄ ⁺	14.0	"
Cl ⁻	248.5	"
Br ⁻	1.1	"
I ⁻	0.4	"
HCO ₃ ⁻	2096.5	"

IV まとめ

今回の検討により、鉱泉水中の臭素イオン、ヨウ素イオンは、ECD検出器を用いることにより、良好に測定できることがわかった。今のところ、実サンプルにおける回収率は問題はなかった。しかし、鉱泉水の成分は、鉱泉の種類により違うため、ひきつづき検討して行きたい。

参考文献

- 1) 環境庁自然保護局監修：鉱泉分析法指針(改訂) 1978.
- 2) 中西寿子, 他：イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン, 臭化物イオンの定量, 分析化学, 1981. Vol. 130, T97-T101.
- 3) 武藤義一, 及川紀久雄編：イオンクロマトグラフィー 1983. 講談社
- 4) Roy D. Rocklin, etc: Determination of Cyanide Sulfide Iodide and Bromide by Ion Chromatography with Electrochemical Detection. Anal. Chem 1983. 55. 4-7.