

# MCI-SCK01(陽イオン交換樹脂)を用いた重金属のイオンクロマトグラフィー Ion Chromatography of Heavy metals by MCI-SCK01 (Cation Exchanger Resin)

高 井 信 治\*・水 野 達 雄\*  
Nobuharu TAKAI and Tatuo MIZUNO

## 1. は じ め に

近時、原子吸光計やICP発光分光計による重金属イオン等の分析は、数多く報告されているが、原子吸光計は測定時に単元素しか分析できず、組成分析等には不向きであり、その系に含まれているすべての元素を正確に把握するには時間がかかる。また、発光分析は構成元素の発光線が複雑であるため、一般に装置の大型化が避けられない。

一方、液体クロマトグラフィーでは、カラムにより混合されている試料からおおのこの物質を分離することができるため、溶出条件を選択することで多くの物質を同時に分析することが可能である。本実験では、イオンクロマトグラフィー用に開発された表面のみに交換基を有した低交換容量の充填剤を用いて、重金属の分離を試みた。その結果、いくつかの新しい知見が得られたので報告する。

## 2. 実 験

イオンクロマトグラフィーは、低交換容量のイオン交換樹脂に希薄な溶離液を流してイオンの分離を行い、電気伝導度検出器で検出する方法で、アルカリ金属や陰イオン分析に繁用されている<sup>1)2)</sup>。しかし、重金属イオンはイオン交換樹脂との相互作用が強く、溶離液濃度を高くするか錯体形成剤を溶離液に添加する必要がある<sup>3)</sup>。今回は、後者の考えに基づき、乳酸系溶離液での溶離を検討した。検出器に電気化学検出器を使用し、溶出液にCu-DTPAをアルカリ性で混合させCuイオンを電解検出する二次クロマトリー法を行った。

## 3. 装 置

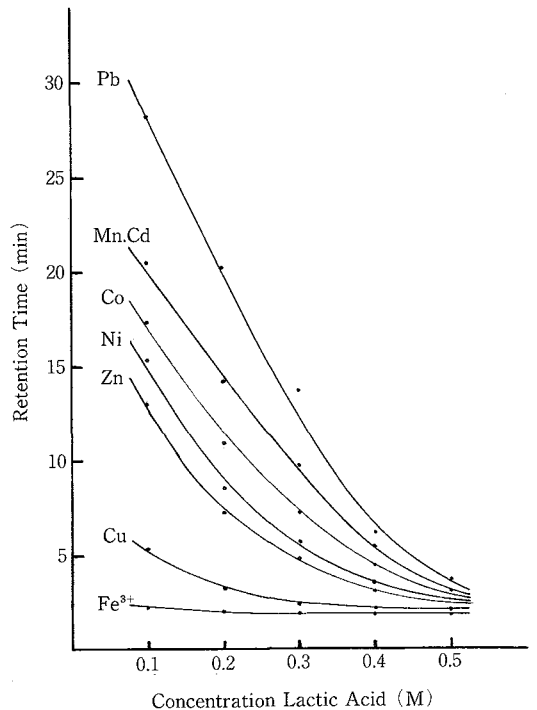
使用した送液ポンプはメタルフリーにしたHLC-803D(東洋曹達)を用い、陽イオン交換樹脂SCK01(三菱化成)を充填したガラスカラム(150mm×φ3mm)に接続し

\*東京大学生産技術研究所 第4部

た。インジェクターはメタルフリーの日立633A型(注入量0.5ml)、検出器はクーロメトリックモニタ630型(日立)、記録計は056型(日立)を使用した。なお、検出器は電解セルにカーボン電極を用いて、対極に対して-0.75Vの電位に設定した。

## 4. 試 薬

溶離液、検出器用反応液および対極液は、市販の特級試薬をイオン交換水を用いて調整した。試料としての金



SAMPLE: FLOW RATE: 1.0ml/min  
 PRESS: 26kg/cm  
 TEMP: room °C  
 DETECTOR: ECD  
 PACKING MATERIAL: MCI SKC01  
 COLUMN SIZE: 3mm φ × 15cm  
 ELUENT: pH3.0 (by NaOH)

Fig. 1 Effect of eluent concentration on retention time.

研 究 速 報

属イオン溶液は、特級金属塩試薬をイオン交換水に溶解して0.1mMに希釈して用いた。各溶液は、0.45ミクロンのメンブランフィルターを通して使用した。

溶離液は、乳酸を使用濃度に調整して、pH計(東亜電波HM-20E)にて水酸化ナトリウム水溶液(約1N)を加えてpHを調整した。さらに、イオン強度の調整のため必要に応じて塩化ナトリウムを添加した。

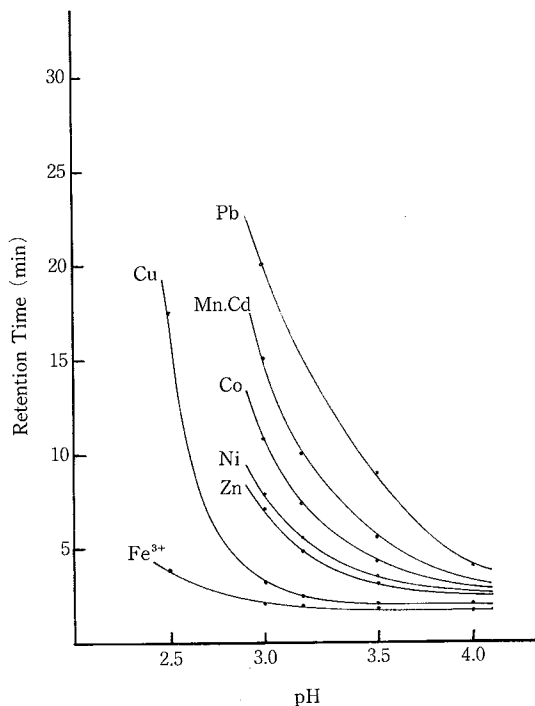
検出器の電解液は、反応極液に0.01M Cu-DTPA, 0.1M硝酸アンモンおよび1Mアンモニア溶液, 対極液には0.1Mフェロシアン化カリ-0.1Mフェリシアン化カリ, 0.1M硝酸カリウム, 0.1Mアンモニア溶液を用いた。

5. 結果および考察

溶離液乳酸濃度の影響

一般のイオン交換樹脂での重金属イオンの分離は、乳酸濃度0.6M程度を使用する方法が知られている<sup>4)</sup>。今回は、カラムの交換容量が低いのでより低濃度で分離すると思われるので、種々の濃度の乳酸について検討した。

Fig. 1に流速1.0ml/min, pH3.0における各金属イオンの



SAMPLE: FLOW RATE: 1.0ml/min  
 PRESS: 26kg/cm  
 SAMPLE SIZE: μl TEMP: room °C  
 PACKING MATERIAL: MCI SKC01 DETECTOR: ECD  
 COLUMN SIZE: 3mmφ×15cm RANGE:  
 ELUENT: 0.2M lactic acid CHART SPEED: mm/min  
 DATE:

Fig. 2 Effect of eluent pH on retention Time.

保持時間を示した。0.4M程度まで直線的に溶離が早くなるが、それ以上では各ピークが重なる傾向が見られた。また、0.1M以下の低濃度ではピーク幅が広がってしまうため、分離度の向上には寄与しなかった。

各金属イオンの溶出順序は、Fe<sup>3+</sup>とCuが特に早く乳酸溶離液との相互作用が強いイオン交換樹脂への吸着が小さいと思われる。他の2価イオンは原子番号順に溶出が早くなっているが、より原子番号の大きなCdとPbは、溶出が遅くピーク幅も広がり感度も低くなる傾向が見られた。

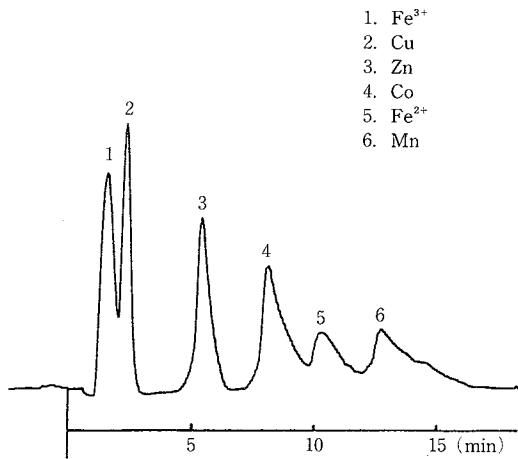
pHの影響

乳酸濃度0.2Mにおいて、pHの値を検討した。その結果 Fig. 2に示されるように、pHの値を大きくすることによって溶出は著しく早くなる傾向が見られた。pH 3~4にかけては、ほぼ直線的に早くなっており、この傾向は各金属について同様に示された。0.2Mの乳酸溶離液のpHは2.2程度であり、その条件では重金属イオンはカラムに保持されほとんど溶出ししない。一般に陽イオン交換カラムでは、pHが高いほどk' (キャパシティー比)は低くなり溶出は早くなるが、pH 3程度までは乳酸溶離液と金属イオンとの相互作用が低く溶出されず、それ以降pHの上昇により溶出が早くなる傾向が得られた。

Fig. 3に、乳酸濃度0.1M, pH3.5のクロマトグラムを示す。

塩化ナトリウム添加の影響

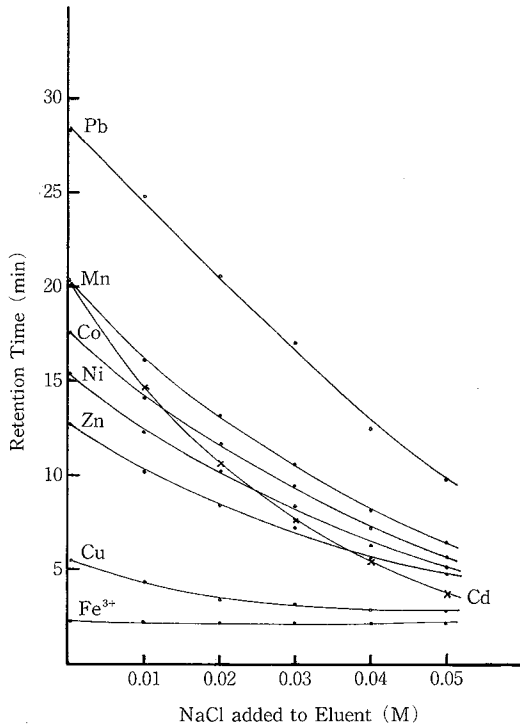
イオン交換によるクロマトグラフィーでは、溶離液の



SAMPLE: 5 × 10<sup>-7</sup> mole FLOW RATE: 1.0ml/min  
 PRESS: kg/cm  
 PACKING MATERIAL: MCI SKC01 TEMP: room °C  
 COLUMN SIZE: 3 mm φ × 15cm DETECTOR: ECD  
 ELUENT: 0.1M lactic acid pH3.5

Fig. 3 Chromatogram of heavy metal ions.

研究速報



SAMPLE: FLOW RATE: 1.0ml/min  
 PRESS: 26kg/cm  
 SAMPLE SIZE:  $\mu$ l TEMP: room  $^{\circ}$ C  
 PACKING MATERIAL: MCI SKC01 DETECTOR: ECD (-0.75Vvs)  
 COLUMN SIZE: 3mm $\phi$  $\times$ 15cm RANGE:  
 ELUENT: 0.1M lactic acid pH3.0 CHART SPEED: mm/min  
 (by NaOH) DATE:

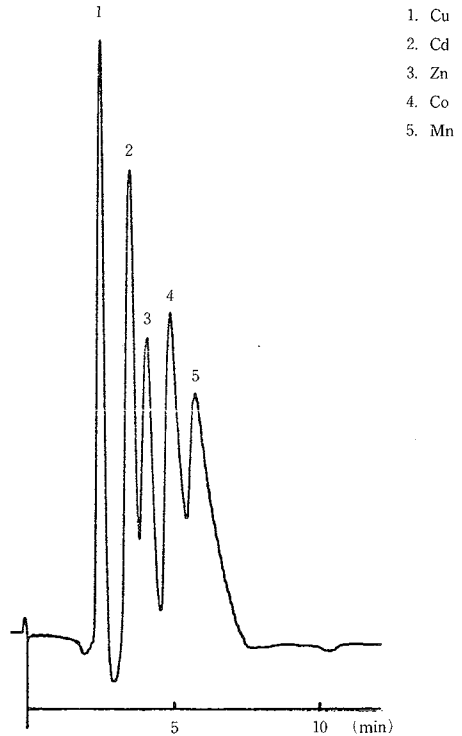
Fig. 4 Effect of sodium chloride added to eluent on retention time.

イオン強度も溶出挙動に対して重要な要因になるため、塩化ナトリウムを添加して重金属イオンの保持時間を測定した。乳酸濃度0.1M, pH3.0の条件で塩化ナトリウムを0.05Mまで添加してみた。Fig. 4より、各重金属イオンの溶出が塩化ナトリウムの添加によって早くなることが確かめられたが、ピーク幅には大きな変化がなく分離度の向上は特に得られなかった。また、Cdイオンの溶出位置は他の金属に比べて早くなっており、塩化ナトリウムの添加により他の金属イオンと異なる溶離液との相互作用を示していると思われる。

Fig. 5に、乳酸濃度0.1M, pH3.0, NaCl 0.05Mのクロマトグラムを示す。

6. む す び

表面にのみ交換基を導入された、低交換容量のカラムによる重金属イオンのイオンクロマトグラフィーは、検



SAMPLE:  $5 \times 10^{-7}$  mole FLOW RATE: 1.0ml/min  
 PRESS: kg/cm  
 PACKING MATERIAL: MCI SKC01 TEMP: room  $^{\circ}$ C  
 COLUMN SIZE: 3mm $\phi$  $\times$ 15cm DETECTOR: ECD  
 ELUENT: 0.1M lactic acid pH3.0 NaCl 0.05M

Fig. 5 Chromatogram of heavy metal ions with 0.05M sodium chloride in eluent.

出器に金属イオンに選択性のある二次クロマトリー検出器を用いることにより、溶離液濃度、組成を広い範囲にわたって使用することができた。得られたクロマトグラムのk'(キャパシティー比)から、乳酸系溶離液で短時間に重金属イオンの分離が可能となることが示唆された。

(1987年8月31日受理)

参 考 文 献

- 1) J. S. Fritz, D. T. Gjerde, R. M. Becker : Anal. Chem. 52 (1980) 1519
- 2) D. T. Gjerde, G. Schmuckler, J. S. Fritz : J. Chromatogr. 187 (1980) 35
- 3) J. S. フリッツ, D. T. ジャード, C. ポーランド:「イオンクロマトグラフィー」斎藤紘一訳 p.166 (産業出版)
- 4) 高田芳矩, 有川喜次郎, 武藤義一: 分析化学, 26(1977) 407
- 5) Y. Takata, K. Fujita : J. Chromatogr. 108 (1975) 255