

イオンクロマトグラフィの基本 溶離液&標準液 編



イオンクロマトグラフを取り扱う入門者向け技術冊子

イオンクロマトグラフィの基本 溶離液&標準液編

目次

1-1	イオンクロマトグラフィで使用する水.....	2
1-2	器具・用具の洗浄.....	3
1-3	試薬の純度について.....	5
1-4	溶離液の調整.....	6
1-5	標準原液の調整.....	8
【コラム】	残った溶離液を使うとどうなる？.....	10



Eco IC パッケージ 320 万円～（Eco IC と 869 オートサンプラの組み合わせ）

1-1 イオンクロマトグラフィで使用する水

溶離液を調製する際に用いる水にイオンが含まれていると、負ピークや不明ピークが出現してしまいます。例えば、溶離液の調製に用いる純水中に塩化物イオンが含まれていると、塩化物イオンの溶出位置に負ピークが現れて微量の塩化物イオンの定量ができなくなります。このような問題を防ぐため、すべての溶液は所謂「超純水」で調製します。

溶離液や標準液等の調製に用いる水は、超純水製造装置で精製された水を用いてください。厳密には「超純水」という規格はありません。表 1-1 に、JIS K 0557「用水・排水の試験に用いる水」に規定されている水を示します。この規格では A1～A4 まで 4 種が規定されており、その規格からは A3 以上の水を用いればよいということになります。

表 1-1 JIS K 0557「用水・排水の試験に用いる水」に規定される水

項 目	単 位	A1	A2	A3	A4
電気伝導率	mS/m	0.5 以下	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
有機体炭素 (TOC)	mg C/L	1 以下	0.5 以下	0.2 以下	0.05 以下
亜鉛	μg Zn/L	0.5 以下	0.5 以下	0.1 以下	0.1 以下
シリカ	μg SiO ₂ /L		50 以下	5.0 以下	2.5 以下
塩化物イオン	μg Cl/L	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下
硫酸イオン	μg SO ₄ /L	10 以下	2 以下	1 以下	1 以下
過マンガン酸カリウム による試験	mL		0.5 以下	0.3 以下	0.2 以下

実際の測定には、超純水製造装置により精製された比抵抗 18 MΩ以上を示す水を、採取後速やかに使用してください。採取法は JIS K 0553 超純水中の金属元素試験方法及び K 0556 超純水中の陰イオン試験方法に書かれている通り、泡を巻き込まないように静かに採取瓶に採るようにしてください。超純水製造装置で精製された水をタンク等に貯蔵しておくと、貯蔵中に実験室環境から塩化物イオン、ナトリウムイオン、アンモニアイオン、炭酸イオン等が混入してしまい、せっかくの「超純水」が台無しになってしまいます。

■ イオンクロマトグラフィで使用する水

- 超純水製造装置で生成された比抵抗 18 MΩ 以上を示す水を使用する。
- 採取直後の水を使用する。 ※ 超純水は絶対に保管してはいけない

1-2 器具・用具の洗浄

試薬や水の場合と同様に，溶液調製に使用する器具や調製した溶液を入れる容器（瓶類）が汚染されていると微量イオンを正確に定量することができなくなります。そのため，希釈・溶解に用いるメスフラスコ（全量フラスコ），ホールピペット（全量ピペット），メスシリンダ，試料容器等は汚染のないものを用いなければなりません。

器具・容器の基本的な洗浄方法を下記に示します。

■ 器具・容器の洗浄方法

- ①中性洗剤を用いて容器内部及び表面の汚れを洗い落としてください。外蓋や内蓋も同様に洗浄してください。
- ②純水を用いて，洗剤をきれいに洗い流してください。
- ③その後，容器，蓋共，純水を満たした大型の容器（純水で洗浄した蓋付きバケツ等）に入れて浸漬してください。
- ④2～4日浸漬後，容器，蓋を取り出し，純水で綺麗に濯いでください。
- ⑤大型容器の純水を入れ替え，再度容器，蓋共，浸漬してください。
- ⑥約1週間浸漬したら，容器，蓋共，純水で濯ぎ，容器内に純水を満たし，純水を溢れさせながら，しっかり蓋をしてください。
- ⑦純水を封入したまま室内で保管することも可能ですが，純水を封入し密栓をした状態で，上記の純水を満たした大型容器中で浸漬しておくようにしてください。

溶離液調製用メスフラスコの材質は，ガラス製でも樹脂製（ポリエチレン製，ポリプロピレン製，フッ素樹脂製等）でも問題はありません。未使用（新品）の場合は，器具洗浄用の洗剤を用いて洗浄後，水で十分に洗剤を濯ぎ落としてください。その後，純水製造装置から採取したての純水を容量の半分程度入れて振りながら水洗いをしてください。この操作を最低3回は行ってください。洗浄後，水に濡れている内に，純水で十分に十分濯ぎ，口まで純水を満たした状態で，保管しておくようにしてください。空気を入れたり，乾燥させたりしないようにしてください。使用時には，封入しておいた純水を捨て，採取したての純水で十分濯いだ後使用するようにしてください。使用後は，純水で十分洗浄後，再度純水を封入した状態で保管してください。尚，アルカリ性溶離液調製用と酸性溶離液調製用のメスフラスコを別々に用意してください。炭酸系溶離液にはナトリウムイオンが入っていますし，陽イオン分析用溶離液には硝酸や有機酸が入っていますので，混用すると

これらイオンによる汚染が生じてしまいます。

標準液調製用メスフラスコの材質は、ガラス製でも樹脂製（ポリエチレン製，ポリプロピレン製，フッ素樹脂製等）でも問題はありません。未使用（新品）の場合は，器具洗浄用の洗剤を用いて洗浄後，水で十分に洗剤を濯ぎ落としてください。その後，純水製造装置から採取したての純水を容量の半分程度入れて振りながら水洗いをしてください。この操作を最低 3 回は行ってください。洗浄後，水に濡れている内に，純水で十分に濯ぎ，口まで純水を満たした状態で，保管しておくようにしてください。空気を入れたり，乾燥させたりしないようにしてください。使用時には，封入しておいた純水を捨て，採取したての純水で十分濯いだ後使用するようにしてください。使用後は，純水で十分洗浄後，再度純水を封入した状態で保管してください。尚，溶離液の場合と同じで，交互汚染を避けるため，陽イオン標準液調製用と陰イオン標準液調製用メスフラスコを別々に用意してください。標準液調製では正確な濃度が必要となりますので，ppm (mg/L) レベル調製用と ppb (μg/L) レベル調製用のメスフラスコを別々に用意し，混用しないようにする必要があります。測定試料希釈用のメスフラスコも同様に洗浄・保管します。

このようにして洗浄・保管，そして使い分けをしていると，非常にたくさんのメスフラスコが必要になりますね。他の分析でも同じだと思いますが，イオンクロマトグラフィの測定対象は身近な環境に存在する無機イオンですので，交互汚染を避けるためにはこのような準備が必須となります。そのため，大小織り交ぜて，過剰と思えるくらいのメスフラスコを準備しておくべきです。最低でも，10 mL，20 mL (25 mL)，50 mL，100 mL をそれぞれ 10～15 本は準備しておくべきです。希釈操作をしなければならない測定試料が多い場合には，この数量でも足りなくなると思います。また，ガラス製だけでなく，樹脂製のメスフラスコも用意しておくの良いと思います。

その他，ホールピペットやメスシリンダ等も同様の方法で洗浄しますが，これらは水を封入した状態で保管することはできません。そこで，パラフィルムやラップ等を用いて，開口部を塞いでおくことで汚染を低減することができます。使用時には，純水洗浄，共洗いをするようにしてください。また，溶離液ボトルや標準液用容器もメスフラスコと同様の洗浄・保管方法を用いてください。

1-3 試薬の純度について

イオンクロマトグラフィは微量のイオンを測定する手法ですので、前述の調製用純水の場合と同様に、試薬中の不純物イオンが測定の妨害を引き起こす恐れがあります。

■ イオンクロマトグラフィで使用する試薬の規格

- イオンクロマト用試薬を優先的に選択する
- イオンクロマト用試薬が無い場合には、試薬特級以上の試薬を選択する

市販の試薬は、主成分の純度を基に JIS 規格あるいは試薬メーカーが独自に設定した製品規格を基に「特級」、「一級」等が設定されています。化学用の試薬は高純度なのですが、ppm (mg/L) 以下の微量イオンを測定対象とする場合には必ずしも高純度であるとはい切れません。純度 99.9%以上という試薬は、最大 0.1%の不純物が含まれているということです。例えば、純度 99.99%の炭酸ナトリウムに、不純物として 0.01%の塩化ナトリウムが含まれていたとすると、3 mM (mmol/L) の炭酸ナトリウム中には約 20 ppb (µg/L) の塩化物イオンが含まれてしまうことになります。もし、この溶離液を使用するならば、塩化物イオンの所に 2~5 ppb の塩化物イオンに相当する負ピーク（ベイカントピーク）が生成してしまうことになります。実際には、試薬中に塩化物イオンがこんなに含まれているなんてことはありませんが、試薬中の不純物には十分な注意が必要です。当然ですが、高純度試薬でも汚染させてしまえば元も子もありませんので、保管時あるいは秤量時での汚染には十分注意してください。また、不必要に大きな瓶のものを買わないようにしてください。

「イオンクロマト用試薬」は、上記のような問題の発生がないように精製されていますので、この等級の試薬を最優先に使用してください。炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硝酸、硫酸に関しては「イオンクロマト用試薬」が市販されています。この等級がない試薬の場合には、「試薬特級」あるいはそれ以上の純度の試薬を選択してください。また、溶離液に添加する有機溶媒は、「液体クロマトグラフ用」を使用してください。但し、同一等級であっても試薬メーカーにより、純度、原料試薬、精製方法等が異なりますので、不純物の影響は異なってきます。

1-4 溶離液の調整

溶離液は、目的の塩（または酸）を秤量し、純水で溶解（あるいは希釈）して調製します。

例えば、Metrosep A Supp 4 の標準溶離液（1.8 mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3 ）を調製する場合は次の通り行います。炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）の分子量は 105.99、炭酸水素ナトリウム（ NaHCO_3 ）の分子量は 84.01 です。下記の通り秤量してください。

Na_2CO_3 : $105.99 \times 0.0018 = 0.1908$ [g], NaHCO_3 : $84.01 \times 0.0017 = 0.1428$ [g]

これらを十分洗浄されているメスフラスコに移し、採取したての純水を約 500 mL 入れてください。試薬が口につかないようにメスフラスコに入れ、攪拌して試薬を溶解してください。試薬が溶解したら、純水で定容し、十分攪拌してください。

調製は簡単ですが、幾つかの注意が必要です。試薬瓶の蓋の開け閉めの繰り返しばかりで、汚染も生じてしまう恐れがあります。従って、必要以上に購入しないようにしてください。25 g 入り、あるいはそれ以下の瓶で購入するようにしてください。また、粉末の試薬中には水分が含まれています。購入してから時間が経てば水分量に変化してしまいます。そのため、精密な測定を行う場合には、乾燥した後に使用するようにしてください。試薬の乾燥条件は、JIS K 8001 試薬試験方法通則に規定されています。代表的な方法は、105°C 程度で 1~2 時間加熱し、デシケータに移して放冷した後、秤量します。

溶離液中に粒子（ゴミや濾紙屑等）が存在していると、ラインフィルタやカラムフィルタの詰まり、ポンプチェックバルブの動作不良を引き起こしてしまいますので、必ずろ過した後使用するようにしてください。ファンネル型のろ過器に親水化フッ素樹脂あるいはニトロセルロース製のメンブランフィルタをセットし、吸引ろ過を行ってください。フィルタの孔径は 0.5 μm 以下、好ましくは、0.2 μm 程度のものを使用してください。孔径 0.2 μm 程度のフィルタでは微生物もろ過できますので、カビの発生も防ぎやすくなります。ろ過を行う場合には、まず純水を流し、ろ過器とフィルタを洗浄し、その後調製した溶離液の一部で共洗い後、使用する溶離液のろ過を行ってください。

イオンクロマトの溶離液は希薄な水溶液ですので、長期使用することができません。しかし、秤量誤差が微妙な分離に影響してしまう恐れもあります。そこで、溶離液原液を希釈して調製するという方法もあります。イオンクロマト用の 1.0 mol/L 溶液が市販されているので、この溶液を希釈して調製します。例えば、3.2 mmol/L Na_2CO_3 /1.0 mmol/L NaHCO_3 の場合には、マイクロピペットで 1 mol/L Na_2CO_3 を 3.2 mL、1 mol/L NaHCO_3 を 1.0 mL 採取し、採取したての純水で 1000 倍希釈すれば調製できます。

また、いつも同じ溶離液を使うというのであれば、100 倍程度の混合溶離液原液を調製しておくと、容易に調製することができます。ホールピペット等で切りの良い量を採取するた

め、調製ミスが起きにくく、再現性良く調製することができます。例えば、3.2 mmol/L Na_2CO_3 /1.0 mmol/L NaHCO_3 を使用している場合には、0.32 mol/L Na_2CO_3 /0.1 mol/L NaHCO_3 混合原液を調製し、使用時に採取したての純水で 100 倍希釈して使用すれば調製できます。この 100 倍混合溶離液原液は、自分で粉末試薬を秤量して作成しても構いませんし、市販のイオンクロマト用調製液を混合して調製しても構いません。

溶離液原液は、密閉性の高い樹脂製の容器に入れ、冷暗所に保管してください。しかし、長期保管中に組成変化や汚染が生じてしまうため、3 ヶ月以内に使い切る量を調製するようにしてください。但し、有機酸系溶離液は、無機系溶液に比べて組成変化が生じやすく、またカビが発生する恐れがあるため、濃厚溶液を作成することはお薦めできません。

■ 溶離液の調製

- イオンクロマト用溶離液原液 (1 mol/L) を希釈して調製する
- 混合溶離液原液を調製しておくことで再現性良く容易に調製できる
- 溶離液原液は 3 ヶ月以内に使い切るようにする



940 IC 本体+858 オートサンプラの組み合わせ例
900 万円～（仕様による）

有機溶媒を含む溶離液は、 $5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH} = (8/2)$ 、 $20\% \text{ CH}_3\text{OH}/5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 等と表記されます。例えば、この溶離液を 1000 mL 調製する場合、 CH_3OH 200 mL と $5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 800 mL をそれぞれ別のメスシリンダに秤採り、溶離液ボトルに入れて混合します。この方法で調製された溶離液中の CH_3OH 濃度は 20% であるように思われますが、溶離液の最終的な容積は 1000 mL にはなりません。 CH_3OH と水を混合すると、混合後の容積はそれぞれの容積を足したものより小さくなってしまいます。例えば、 CH_3OH 500 mL と $5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 500 mL を混合した場合、混合後の容積は約 960 mL にしかありません。正確な有機溶媒濃度の溶離液を調製するのは困難なのです。そこで、溶離液調製の再現性を確保するため、それぞれの規定量をメスシリンダで秤採り、混合するという方法が一般に用いられます。表記法も、 $5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH} = (8/2)$ あるいは $5\text{ mM Na}_2\text{CO}_3+\text{CH}_3\text{OH} = (8+2)$ としたほうが判りやすいと思います。

有機溶媒を含む溶離液を調製した場合、均一に混合されていないと、保持時間が変動してしまうことがありますので十分に混合しておかなければなりません。また、発熱して気泡が発生しやすくなる場合があります。そのため、混合後にスターラで攪拌する、超音波をかける等の対応をしておくトラブルの発生を抑えることができます。

1-5 標準原液の調整

次に、標準液の調製法に関して話をしますが、実際の測定に使用する測定用標準液、検量線作成用の希釈標準液の調製方法に関しては、第捌話－定性と定量のところにて記述します。ここでは、標準原液の調製に絞って記述することとします。

一般に、標準原液として 100 あるいは 1000 mg/L の溶液が用いられます。このレベルの標準原液は溶離液濃度とほぼ同じですので、その調製法も溶離液の調製と基本的に同じと考えてください。測定対象イオンを含む試薬特級以上の塩（粉末）を秤量し、純水に溶解して標準液とします。陰イオンはナトリウム塩を、陽イオンは塩化物（または硝酸塩）を選択します。試薬の秤取量は、測定対象のイオンが目的濃度となるように、対イオンの質量を補正した量を秤量してください。また、試薬の純度補正も行ってください。粉末の試薬は水分を含んでいる可能性があるため、5.5 に書きました通り、乾燥したものを秤量するようにしてください。代表的なイオンの 1000 mg/L 標準原液を 100 mL 調製する際の試薬の秤取量を表 1-2 に示してあります。

表 1-2 主なイオンの標準原液 (1000 mg/L) を 100 mL 調製するための秤取量

イオン	試薬	秤取量	イオン	試薬	秤取量
F ⁻	NaF	221.0 mg	S ₂ O ₃ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O	221.3 mg
Cl ⁻	KCl	210.3 mg	I ⁻	KI	130.8 mg
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	150.0 mg	SCN ⁻	NaSCN	139.6 mg
Br ⁻	KBr	148.9 mg	HCOO ⁻	HCOONa	151.1 mg
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	137.1 mg	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	138.9 mg
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	143.3 mg	Li ⁺	LiCl	119.6 mg
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	147.9 mg	Na ⁺	NaCl	254.2 mg
IO ₃ ⁻	NaIO ₃	113.2 mg	NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	296.5 mg
BrO ₃ ⁻	NaBrO ₃	118.0 mg	K ⁺	KCl	190.7 mg
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	127.6 mg	Mg ²⁺	MgCl ₂ 6H ₂ O	836.5 mg
SO ₃ ⁻	Na ₂ SO ₃	157.4 mg	Ca ²⁺	CaCl ₂	276.9 mg

調製標準原液用の容器の材質としては、ガラス製のほか、ポリエチレン製、ポリプロピレン製、スチロール製、フッ素樹脂製等が使用できます。それぞれ特長があり、目的に応じて使い分ける必要があります。最も汎用に使用できるのはポリプロピレン製容器です。

ガラスからは、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン、ナトリウムイオンが溶出します。原料産地により、ヒ素が溶出して問題となったこともあります。一方、アンモニウムイオンや金属イオンが吸着するという問題もあります。ポリエチレンやスチロールには可塑剤、酸化防止剤等の高分子添加剤が比較的多く混入されていますので、これらの成分が溶出したり化学反応を引き起こしたりする恐れがあります。また、フッ素樹脂製の容器は素晴らしい耐薬品製を示しますが、フッ化物イオンや有機酸イオンが溶出するという問題を持つ他、高価であるという点も難点です。これらのことを考えると、耐薬品製が高く、高分子添加剤が少なく、安価で入手が容易なポリプロピレン製の容器を使用することが望ましいと思われます。使用する樹脂容器は、標準液や試料溶液の容量と見合った容積で、密閉性の高いものを選択してください。また、標準液は必ず冷暗所に保管するようにしてください。

一般的に測定対象となる陰イオン及び陽イオンに関しては、1000 mg/L のイオンクロマト用標準液が市販されています。これらの標準液は計量法に基づき値付けされ、IC を用いて不純物の妨害がないことが確認されていますので安心して使用することができます。また、認証制度に基づいて調製されたトレーサブルな標準（認証標準液）も市販されており、JCSS (Japan Calibration Service System) のマークが付けられています。なお市販イオン標準液の表示値は標準液が作製された時の値ですので、開封後は変化していないという保証はありません。そのため、開封後は冷暗所で保管するようにし、有効期限を厳守しなけ

ればなりません。

個別イオンの標準液の他に、複数のイオンを混合した混合標準液も市販されています。一般に、これらの濃度は測定試料、特に水道水や河川水等の水質試料中のイオン濃度に合うように調製されています。但し、これらの濃度比は、実試料の濃度比とは大きく異なっているはずですので、これらの市販混合標準液を用いて検量線を作成した場合には、実試料中の濃度が検量線を逸脱してしまう恐れがあります。このような場合には、1000 mg/Lの個別イオンの標準液を用いて実試料の濃度比に合わせた混合標準液を調製しなければなりません。尚、これらの混合標準液は、分離カラムの性能確認用標準液として有用ですので用意しておく便利です。

■ 標準液の調製

- イオンクロマト用標準液 (1000 mg/L) を希釈して調製する
- 混合標準液も市販されている。カラム性能評価に有効
- 標準液の有効期限を厳守する
- 調製した標準液はきれいに洗浄したポリプロピレン製容器に入れる

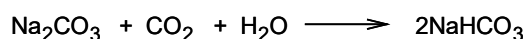


滴定や導電率とイオンクロを組み合わせたシステム TitrIC Vario pro 900 万円～

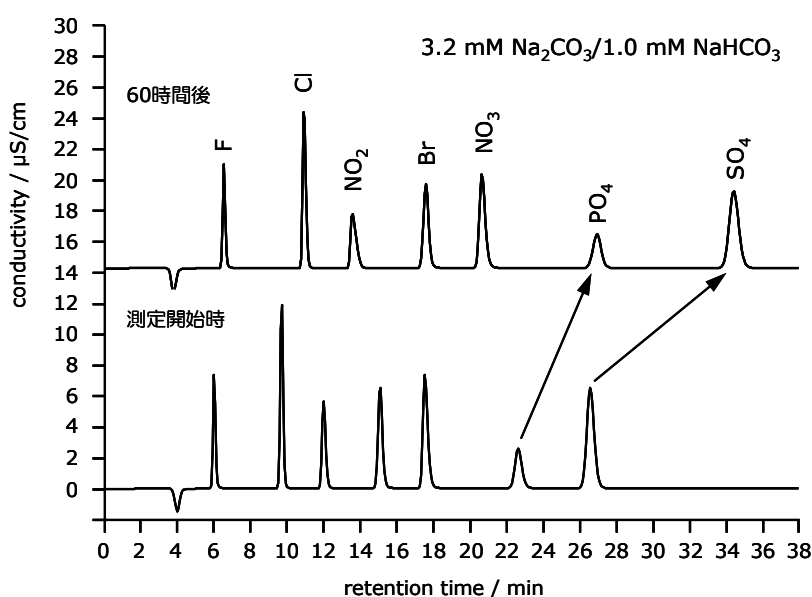
- ・ サンプル中に含まれる全てのイオン成分分析を完全自動化
- ・ pH や導電率を測定してからサンプルを自動希釈後 IC で測定
- ・ FDA 21 CFR Part11 準拠

【コラム】 残った溶離液を使うとどうなる？

溶離液はどのくらい持ちますか？という質問を良く受けます。種類や使用環境に大きく依存しますので、一概に答えを出すことはできません。溶離液を長期間放置しておくと、組成変化、環境からの汚染、カビの発生等が発生し、保持時間の変化、未知ピークの発生、カラム性能の低下等のトラブルの原因となります。特に、炭酸系や水酸化物系溶離液は pH が高いため、炭酸ガスを吸収して pH や組成が変化してしまいます（下式）。



ということで、金曜日に調製した溶離液を残しておいて、月曜日にその溶離液で測定するとどうなるのかを調べてみてください。保持時間と共に、溶出パターンも見てください。私達のラボで試してみた結果は下図の通りでした。



結果は明白ですね。炭酸ガスを吸って NaHCO₃ が増えて溶離力が弱くなり、保持時間が延びているのです。これでは正しい測定をすることはできません。必ず使用時に調製して 1 日程度で使い切るというのが原則です。但し、炭酸ガス吸収剤を充填した炭酸トラップを溶離液ボトルの口に付けると、炭酸ガスの吸収を抑えてくれます。吸収剤としては、ソーダ石

灰、アスカライト等が使用されます。連続分析をしなければならない場合には、必ず炭酸トラップを付けてください。しかし、トラップを付けても保持時間が若干変化します。当然ですが、残った溶離液に注ぎ足して使用するなんてことが、以ての外であることが判りますよね。この試験は、環境により大きく異なりますので、皆さんも一度試しておいてくださいね。

メトロームイオンクロマトグラフィ ビギナーズ ご隠居達の IC 歳時記より抜粋要約



本社 〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1744(IC 部) FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9 淡路町ダイビル 5階 502C
TEL 050-4561-3140 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp
ホームページ <https://www.metrohm.jp>



固体試料のハロゲンや硫黄の微量分析に

燃焼法イオンクロマトグラフィシステム 1200 万円～

- ASTM D7359-08 : 水熱酸化分解燃焼およびイオンクロマトグラフィーによる芳香族炭化水素およびその混合物中のフッ素、塩素、硫黄含有量標準試験法
- UOP991-11 : 燃焼法イオンクロマトグラフィ (CIC) による、液状有機物中の塩化物、フッ化物、臭化物測定
- ASTM D5987-96(2007) : 水熱分解抽出およびイオン選択性電極またはイオンクロマトグラフィ法による石炭およびコークス中のフッ素含有量標準試験法
- ASTM WK 24757 : LPG 中のフッ素 (F)、塩素 (Cl)、硫黄 (S)
- ASTM D7994-17 : 公定試験法における燃焼法による液体石油ガス (LPG) 中の全フッ素、塩素および硫黄のイオンクロマトグラフィー (CIC) での測定