

## 紹介

# イオンクロマトグラフィーについて

稲村 江里 山口 明男 杉崎 三男 野尻 喜好 新井 妥子

## 1 緒言

1975年に, Smallら<sup>1)</sup>が高速イオン交換クロマトグラフィー（以下イオンクロマトグラフィー）について発表して以来, イオンクロマトグラフィーは多種類のイオンを同時分析できることから, イオンの測定分野で特異的な位置を占めてきた。イオンクロマトグラフィーが登場する背景には, もちろんイオン交換樹脂の改良や電気伝導度計の進歩などがあつた。Smallらは, さらに, イオンの分離カラムからの溶出を早めるため, 充填剤として用いるイオン交換樹脂の交換容量を極端に低くし, また, 溶離液として用いる高電解質を除去あるいは中和するといった, 画期的なアイデアにより, イオンの普遍的な性質である電気伝導度によるイオンの同時分析を可能にした。これにより, 従来煩雑な操作が必要とされたイオン, 特に, Common Anionと言われている陰イオンの分析が, 迅速, 簡便に行うことができるようになった。さらに, 通常低濃度レベル, 多試料分析を行わねばならない環境汚染の研究との関連から, イオンクロマトグラフィーの利用価値が広く認められるようになってきた。しかし, イオンクロマトグラフィーは, このような利点を持っているにもかかわらず, 高価な専用機器であるため, なかなか導入することは不可能であつた。そこで, 普及度の高い高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を利用して, 電気伝導度によるイオンのモニタリングを可能にする試みがなされた。その結果, イオンを溶脱させるための溶離液組成を低電気伝導度のものを用いたり, 溶離液濃度を低くすることによって, 除去カラムを必ずしも用いなくてもバックグラウンドの電気伝導度を十分低くすることができ, 目的イオンの電気伝導度検出ができるようになった。また, 電気伝導度以外の検出器（例えば吸光光度計）を用いたいろいろな方

法のイオンクロマトグラフィーも種々考案されるようになった。それにともなって, 溶離液の選択幅が広くなると共に, イオン交換樹脂以外の分離カラム充填剤（例えば, 逆相型）を使用して, イオン交換以外のメカニズムによってイオンを分離する試みも多くなされてきた。

Smallらが1975年に初めてイオンクロマトグラフィーを紹介してから, わずか数十年しかたっていないにもかかわらず, 多くの人たちの分離や検出に関する種々の修飾, 改良及び新しい展開により, イオン交換分離-溶離液の中和-電気伝導度検出といった, イオンクロマトグラフィーのはじめの形が大きく変わってきた。そして, イオンクロマトグラフィーの定義は「イオン種の分離をクロマトグラフィーで行い, 自動化した検出器で測定するもの」といった幅広いものとなったのである。

ここでは, イオンクロマトグラフィーの分離モード, 検出システム及び適用例について紹介する。

## 2 分離モード別イオンクロマトグラフィー

イオンクロマトグラフィーは分離モードによって大きく, 1)イオン交換, 2)イオン対, 3)イオン排除の3つに分離される。

### 2・1 イオン交換クロマトグラフィー<sup>2)</sup>

イオン交換体を用いて, イオンの分離定量を行う型式で, イオンクロマトグラフィーの最もオーソドックスなものである。すなわち, イオンは, 固定相として用いられているイオン交換体とイオン交換を繰り返しながら, その保持の差（各イオンの選択係数）により分離される。この型で代表的なイオン交換体<sup>3)</sup>としては, 表層薄膜型「陽イオン分析; スチレン-ジビニル

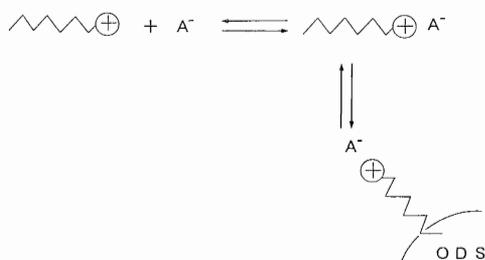
ベンゼン共重合体(S/DVB)の表面にスルホン酸基を導入したもの], 表層被覆型(陰イオン分析用;S/DVBの表面に4級アンモニウム基を導入したS/DVBをまぶしたもの), 全多孔性シリカ(陰イオン分析用), 全多孔性性アクリレート(陰イオン分析用)及び全多孔性スチレン(陰, 陽イオン分析用)などがある。

## 2・2 イオン対クロマトグラフィー<sup>4, 5)</sup>

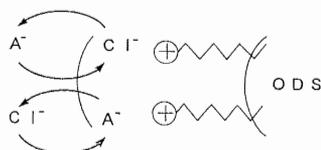
疎水性基(例えばオクタデシル基)を持った逆相分配型固定相と, 目的イオンとイオン対を形成するイオン相互作用試薬(ion-interaction reagent;IIR)を加えた移動相とによるイオンクロマトグラフィーである。操作は簡単で, またイオン種の相互分離は, 移動相組成, pH, IIRの選択により, 容易に調節できる利点がある。

分離のメカニズムについては, 図1に示したように, 3つの基本モデルが提唱されている。以下に, この3つの基本モデルについて説明する。

A: イオン対分配モデル



B: イオン交換モデル



C: イオン相互作用モデル

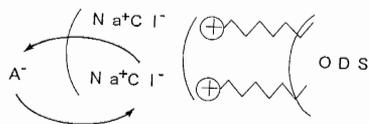


図1 イオン対クロマトグラフィーの3つの基本的な分離メカニズム

1) イオン対分配モデル(図1:A)

試料イオンとIIRがイオン会合体(イオン対)となり, 固定相の疎水性基とイオン対の疎水性基とが分配吸着を繰り返しながら移動する。試料中のイオンの分配は, 移動相中のカウンターイオン濃度と分配定数の大きさにより支配される。また, 分配定数は, 固定相の種類, 移動相の種類と組成, イオン強度及びカウンターイオンの種類などによって変化する。

2) イオン交換モデル(図1:B)

疎水性基を持つIIRが固定相に吸着してイオン交換サイトを形成し, 試料イオンとイオン交換をすることにより分離する。おもに長鎖のアルキル基を持つIIRを吸着させるが, アルキル基が十分に長いときは, 一度吸着させると移動相中にIIRを添加しなくても長時間にわたって効力を失わない(不可逆吸着)

3) イオン相互作用モデル(図1:C)

1), 2)とは異なり, 化学種, 固定相及び移動相間の静電相互作用, 親移動相及び疎移動相相互作用, 親固定相及び疎固定相相互作用に基づいて保持挙動を説明しようとするモデルである。静電相互作用のひとつとして, 電荷を持ったIIRの吸着による電気二重層が考えられ, 形成された二重層の二次層と移動相間の平衡によって試料イオンが分離される。

イオン対クロマトグラフィーは, 以上の3つの基本モデルによって説明されるが, 実際の実験では, それらが複雑に入り組み, 分離メカニズムを単純に説明することは難しい。そのため, 操作が非常に簡単なのに対し, クロマトグラム挙動は単純ではない。

## 2・3 イオン排除クロマトグラフィー<sup>6)</sup>

イオン排除クロマトグラフィーは, 本来, イオン性の物質から非イオン性の物質を分離するとき用いられるものであり, その分離メカニズムは, ゲルクロマトグラフィーの立体排除効果と同様の原理のイオン排除効果で説明できる。

例えば, H型カチオン交換樹脂を用いて種々の酸を分離する場合, 樹脂に固定された $H^+$ と溶質の $H^+$ との間のDonnan膜平衡に基づくイオン排除効果により,  $HCl$ ,  $HNO_3$ 及び $H_2SO_3$ のような強酸は速く溶出されるが,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HF$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ 及び $H_2CO_3$ のような弱酸はそれらの $pK_1$ (第一酸解離定数)が増えるにしたがってゆっくり溶出される。こ

の場合、酸の保持容量は $pK_1$ に非常に依存している。この方法は、イオンよりは分子種を分離しているため、イオンクロマトグラフィーの特殊なタイプといえるであろう。

### 3 検出システム

イオンクロマトグラフィーは、初期の電気伝導度検出から、選択性や特異性あるいは汎用性を増すためにUV検出器や電気化学検出器など種々の検出システムを用いるようになった。その中で、代表的なものについて次にのべる。

#### 3・1 電気伝導度検出器

電気伝導度検出器を用いる方法には、サプレッサーを用いるものと用いないもの（サプレッサー型IC及びノンサプレッサー型IC）とで、二つに大別できる。

サプレッサー型IC<sup>7, 8)</sup>

分離カラムによって分離されたイオンは対イオンとなって溶出し、高電解質の溶離液中に存在する。分離カラムからの溶出液を分離カラムとは反対のイオン交

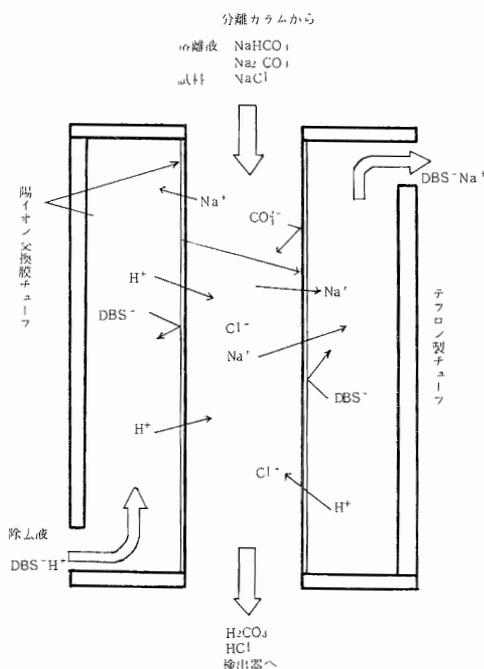


図2 中空ファイバーサプレッサーの原理

換体によって対イオンを除き、さらに溶離液を低電解質のものに変える働きをするのがサプレッサーである。例えば、分離カラムからの溶出液組成が $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{CO}_3$ であると仮定し、サプレッサーにH型陽イオン交換体を用いると、サプレッサーからの溶出液組成は $\text{HCl}$ と $\text{H}_2\text{CO}_3$ なる。 $\text{H}_2\text{CO}_3$ の導電率は非常に低く、また、 $\text{HCl}$ は $\text{NaCl}$ より導電率が高いので、高感度で $\text{HCl}$ が検出されることになる。このサプレッサーの原理について、図2に示す。

この場合、サプレッサーによって導電率の低い物質となるイオンは分析が不可能となるか、あるいは感度が非常に低くなる。一般には、 $pK_a$ （酸解離定数）7以下の無機及び有機のイオンが分析される。そのため、これまで非常に分析が困難であった、いわゆるCommon Anionがこの方法により感度良く分析することができるようになった。現在、環境分析などに対して幅広く使用されている。溶離液としては、サプレッサーにより導電率の低い物質に変わる炭酸塩やほう酸塩が多く用いられている。

ノンサプレッサー型IC<sup>9)</sup>

これは、低交換容量のイオン交換体を分離カラム充填剤として用い、電気伝導度の低い、しかも溶出力のある程度高いものを溶離液組成として用いて、種々のイオンを電気伝導度検出器によって測定する方法である。すなわち、HPLCに電気伝導度検出器を取り付けるだけででき、特殊な装置（サプレッサー）を必要としない利点がある。

陰イオン分析に用いられる溶離液成分には、芳香族カルボン酸塩（特にフタル酸塩）が多く用いられる。しかし、溶離液のpHによっては、フタル酸塩の解離状態が異なり、分離挙動を複雑にすることもある。そのため、溶離液のpHは注意深く調整する必要がある。

他方、陽イオンの場合には、高い導電率を持つ硝酸などを溶離液として用い、カチオンの溶出にともなって減少する電気伝導度を測定することによって分析している。

#### 3・2 吸光光度（UV）検出器<sup>10, 11)</sup>

イオン交換-吸光度検出によるイオンクロマトグラフィーである。溶離液にUV吸収のない、あるいは吸収の小さいものを持ちいてUV吸収を持つ試料イオンを測定する直接UV法と、UV吸収を持つ溶離液を用いて、UV吸収を持たない試料イオンを分析する間接UV

法とがある。また、試料イオンを分離した後、反応試薬と混合し、UV吸収を持つ化合物に変えてから検出するポストカラム反応-吸光度法もある。そこで、これらについて次に説明する。

#### 直接UV法

有機性のイオンや、硝酸や亜硝酸のように強いUV吸収を持つイオンの分析に用いる。この場合、UV吸収のない、あるいは吸収の小さい移動相を用い、溶出イオンによって増加するUV吸光度を測定する。

#### 間接UV法

いわゆるCommon Anionと言われる無機イオンはUV吸収を持たないものが多い。これらのイオンは、溶離液成分にUV吸収を持つものを用いて測定できる。溶離液を十分に平衡させてバックグラウンド吸光度をおよそ0.8に保ち、分離カラムから溶出するイオンが検出器セルを通過するときに減少するUV吸光度を測定する。溶離液イオンと試料イオンの置き換えにより分離するため、価数の等しいイオン種では、交換される溶離液イオンの量は等しく、そのため、UV吸光度の減少量と試料イオン量は比例する（すなわち定量性がある）。

溶離液イオン種には、イオン交換溶出力が強く、紫外または可視吸収の大きなものが用いられる。おもに、芳香族カルボン酸（例えばフタル酸）や芳香族スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸）が陰イオン分析に、Cu(II)やCe(III)塩が陽イオン分析に用いられる。さらに、分離カラムを組み合わせ、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のような陰イオンも陽イオンもUV吸収を持つような塩を移動相として用いると、陰イオンと陽イオンの両方を同時分析することができる。

また、移動相に添加した吸収を持つ化合物の濃度変化はイオン性物質だけでなく非イオン性物質でも起こり、この減少を利用すれば、さらに多くの物質をも分析することが可能であろう。

#### ポストカラム反応法

分離カラムから溶出する低濃度のイオンをより効果的に分析するために、分離カラムの後に反応器を取り付けて発色させることにより、選択性の高い高感度分析を行うことができる。例えば、リン酸とモリブデン試薬との反応<sup>12)</sup>、ランタニドとArsenazo IIによる錯体生成<sup>13)</sup>を行ったあと、吸光度検出器によって分

析する方法が報告されている。

### 3・3 示差屈折率 (RI) 検出器<sup>14)</sup>

RIによるイオンの検出もUV計を用いたときと同様、直接法と間接法とがある。RIのある物質を測定するときには、溶離液にRIの低い物質を用い、目的イオンの溶出にともなって変化するRIをモニターすることによって分析する（直接法）。他方、RIのない物質を測定するときは、RIの非常に高い物質（カウンターイオン：陰イオン交換プロセスでは芳香族陰イオン、陽イオン交換プロセスでは芳香族陽イオン）を無機性緩衝液移動相に加えておき、目的イオンが溶出した時に下がるRIを測定して定量する（間接法）。現実にはRIを持たないイオン種の方が多いので、間接RI法を用いる場合が多い。一般に、カウンターイオンとしては、陰イオン分析に対してはフタル酸が、陽イオン分析に対してはアニリンが用いられる。

### 3・4 電気化学検出器

選択的な検出法であり、イオン選択性電極、アンペロメトリー及びクーロメトリーなどがある。

#### イオン選択性電極（電位差検出器）<sup>15)</sup>

比較電極とイオン電極との間の応答電位の差によって測定する方法である。どの様なイオン電極もある割合で目的種以外のイオンにも応答するため、あらかじめ分離されて単独となったイオン種を正確に定量することが可能であると同時に、混入するある種の妨害物質についても分離定量できる。しかし、その応答は高度に選択的であり、このため、定性が確実で、しかも、高濃度イオン溶液中の微量イオンも定量が可能である。

#### アンペロメトリー（電流測定検出器）<sup>16)</sup>

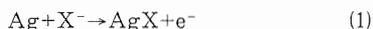
分離カラム溶出液が、銀作用電極（Ag/AgCl）中を流れるときに起こる酸化還元反応によって生じる電流を測定して定量する方法である。電気化学的に活性なCN<sup>-</sup>、HS<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>及びNO<sub>2</sub><sup>-</sup>などの分析に対して用いられ、これらのイオンは、アンペロメトリーを用いると、電気伝導度検出に比べ、感度が非常に高い。

#### クーロメトリー（電量検出器）<sup>17)</sup>

作用電極における定電位電解反応を利用し、その電解反応によって流れる電気を測定する方法である。分離カラムから電気的に活性な目的種が溶出し、それ

を直接分析する一次的定電位クーロメトリー、分析条件下で電気的に不活性なものを、ポストカラム反応によって電気的に活性なものとしてから分析する二次的定電位クーロメトリーがある。

一次的定電位法は、銀作用電極で



の反応をするイオン種X(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>など)の定量が可能である。

二次的定電位法は、ポストカラム反応試薬として、陰イオン分析ではP-キノン(Q)を、陽イオン分析ではジエチレントリアミンペンタ酢酸銅(CuDTPA)を用い、



[CuDTPA]<sup>3-</sup> + Co<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → [CoDTPA]<sup>3-</sup> + Cu<sup>0</sup> (3)の反応によって、カルボン酸や重金属の分析を行うことができる。

### 3・5 その他

汎用的な検出器を利用して分析しようとする、感度が極端に悪かったり、選択性に劣っていたりすることが多い。このような場合、目的種に応じた種々の検出器を利用しなければならない。その例として、上述の検出器以外に、HPLC-誘導結合型プラズマ原子発光分析計(ICP)による金属イオンの分析<sup>19)</sup>などがあげられる。

### 3・6 複数の検出器を組み合わせた例

試料イオンを分離し検出するとき、ひとつの検出器では全てのイオンを感度よく検出することができない場合、二つ以上の検出器を直列につなぎ、それぞれの検出器で選択的かつ高感度に検出することによって、分離されたイオン全てを精度良く分析する試みがなされている。例えば、分離カラムとサプレッサーの間に吸光光度計をつなげ、吸光光度計と電気伝導度計の二つの検出器によって無機、有機の陰イオンを分析<sup>19)</sup>したり、電気伝導度計と誘電率計によって検出種の極性/イオン性に関する定性的なデータと定量的な情報を得る<sup>20)</sup>など、様々な試みがなされている。

電気伝導度計によるイオンクロマトグラフィーは、固定相のイオン交換容量を低く抑え、移動相もサプレッサーの有無にかかわらず、低濃度で行うことが原則であった。しかし、いろいろな検出器を用いることで、ベースラインの安定性をうまく保ちながら、より

高濃度の移動相を用いることが可能となり、それにもなって、イオン交換容量の大きな固定相も使用できるようになった。これは、イオンクロマトグラフィーの適用範囲を大きく広げ、より多くの分野での適用を可能にした。現在、様々な検出器がめざましい発展を続けており、イオンクロマトグラフィーに利用できる検出器もさらに増えていくと思われる。

## 4 適用例

イオンクロマトグラフィーは、試料中のイオン性物質を、複雑な前処理をすることなく、高感度で迅速に分析することができる。そのため、環境試料、生体試料あるいは食品化学などの幅広い分野で数多く適用されている。ここでは、代表的な適用例についていくつか示す。

### 4・1 環境関連試料

環境試料は大きく大気汚染、水質汚濁及び土壌汚染の3つの分野に分かれており、それぞれの分野において有機性、無機性の様々なイオンを分析するためにイオンクロマトグラフィーが用いられている。

#### 大気関連試料

雨水、エアロゾル、微量ガス及び排ガスなどの試料中に存在する微量イオンの分析、特に、近年急速に顕在化した酸性雨を調査するための雨水やエアロゾル中のイオン成分の分析、悪臭の原因物質となる微量ガス成分の分析など、多数報告されている。

雨水では、無機陰イオン(例えばF<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が低濃度の場合が多いことから、ろ過するだけで、希釈することなく市販のサプレッサー型ICにより分析できる。そのため、現在では雨水の無機陰イオン分析のほとんどは、イオンクロマトグラフィーによっている<sup>21)</sup>。分析に必要な試料量は1-3mlで十分であるので、雨の降り始めから経過時間毎の無機陰イオンの変動も測定可能である<sup>22)</sup>。

他方、イオン排除クロマトグラフィーによる雨水中の低級脂肪酸の分析例もある<sup>23)</sup>。

エアロゾル中の成分は、光化学スモッグの発生と密接な関連がある。そのため、ろ紙などに捕集されたエアロゾル中の無機イオン(例えばSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>)を適当な溶媒で抽出し、サプレッサー型IC<sup>24-26)</sup>、ノンサプレッサー型IC<sup>30)</sup>で分析している

例、及び光化学反応中間体であるビルビン酸と脂肪族スルホン酸をサプレッサー型IC-電気伝導度検出で分析している例<sup>31)</sup>がある。

また、悪臭物質である低級アミン類のサプレッサー型ICによる分析<sup>32)</sup>、低級脂肪酸のサプレッサー型IC<sup>33)</sup>、ノンサプレッサー型IC<sup>34)</sup>による分析例及び排ガス中の窒素酸化物のサプレッサー型ICによる分析例<sup>35) 36)</sup>などがある。

#### 水質関連試料

イオンクロマトグラフィーは本来水中のイオン成分を測定するための技術であるため、水試料に最も適している。特に、河川水や湖沼水のような表流水及び飲料水は、ろ過と希釈だけで容易に分析できるため、広範囲の環境モニタリングの手段として、市販のサプレッサー型ICが幅広く用いられている<sup>37-41)</sup>。また、ノンサプレッサー型IC-電気伝導度検出<sup>42)</sup>や間接UV法<sup>43, 44)</sup>による湖沼や河川の水に含まれる陰イオンの分析、直接UV法などによる海水中の亜硝酸と硝酸イオンの分析例<sup>45)</sup>などがある。

また、し尿及び下水処理場放流水の陰イオンと陽イオンの分析を、市販のサプレッサー型ICで分析している例もある<sup>46)</sup>。

#### 土壌関連試料

土壌や底泥中に存在しているイオンの分析は、そのままの形ではできないため、適切な抽出を行わなければならない。また、分析目的イオンが低濃度の場合が多く、妨害となる多量イオンの除去や、目的イオンの濃縮などの操作が必要となる。他方、土壌分析で重要なことは、土壌中にイオンがどのような形態で存在しているかを知ることであり、形態によって毒性も大きく異なるために、環境汚染の面ではこういった形態別イオン分析が必要となる。イオンクロマトグラフィーは、分離カラムでイオンを分離してから検出するため、形態別イオン分析が可能であり、底泥中の亜ヒ酸とヒ酸イオンの分別定量(1N-HCl抽出後、サプレッサー型IC-電気伝導度検出)<sup>47)</sup>などの例がある。

また土壌を10mM-酢酸カルシウム溶液で抽出後、common anionの分析<sup>48)</sup>、土壌抽出液中のセレナイトの分析<sup>49)</sup>がノンサプレッサー型IC-電気伝導度検出によって行われた例もある。

### 4・2 生体試料

マトリックスが複雑で、しかも試料量が限られてい

る血液や尿などの生体試料中の種々のイオンを分析することは、生体中のイオンバランスだけでなく、栄養状態やある種の病気を予測するうえでも有用である。イオンクロマトグラフィーは少ない試料で感度良く多成分を同時に分析することが可能であり、しかも煩雑な前処理を必要としないため、いろいろな生体成分について分析が試みられている。

市販のサプレッサー型IC-電気伝導度検出を利用した血清、尿及び組織液中の無機陰イオンと陽イオン<sup>50)</sup>、尿中のシュウ酸イオン<sup>51)</sup>の分析、ノンサプレッサー型IC-電気伝導度検出による血清中のアジドイオン<sup>52)</sup>、血清中無機陽イオン<sup>53)</sup>、及び血清や組織抽出液中の重炭酸イオン<sup>54)</sup>の分析、及びノンサプレッサー型IC-ポストカラム反応-UV検出による血液中のCa<sup>2+</sup>とMg分析<sup>55)</sup>などが行われている。

### 4・3 食品分析

食品の分析は、食品中の成分、食品添加物及び食品汚染物質などが対象となる。イオンクロマトグラフィーでは、食品中の成分や食品添加物の分析が主であり、この中で食品添加物として用いられる臭素酸カリウムなどの分析はすでに公定法として採用されている。

食品中には、タンパク質、脂肪及び糖などが多量に存在し、イオン成分を精度よく分析するためには、これらの妨害物質を効率よく除去して分析する必要がある。そのため、雨水やその他の環境水のイオン分析とはことなり、食品の分析を行う際は、前処理が重要な位置を占めることになる。

成分分析としてよくやられているのは、食品中の亜硝酸と硝酸イオンの分析及びアミノ酸分析である。亜硝酸と硝酸イオンはそれ自身が210nm付近に強いUV吸収を持っているため、食品を水で抽出した後、ろ過と希釈の前処理を行うだけで、適当なイオン交換体で分離し、直接UV検出法によって感度よく定量している例が多い<sup>56, 57)</sup>。

また、アミノ酸分析では、食品を加水分解後、陽イオン交換カラムで分離、ニンヒドリンを用いたポストカラム反応-UV検出によって、アミノ酸分析専用機器を用いずに、良好に分析できる<sup>58, 59)</sup>。

他方、食品添加物の中の保存量の一種であるソルビン酸と安息香酸は、前処理に水蒸気蒸留を行い、留出液をそのままイオン交換分離-直接UV検出法で容易に定量できる<sup>60)</sup>。分離カラムと溶離液組成を組み合

わせることによって、乳酸やクエン酸などの有機酸と同時にあるいは別々に分析することが可能である。

そのほかに、逆相カラムとカウンターイオンを含む同一組成溶媒によるイオン対クロマトグラフィー—直接UV検出法で食用タール色素11種の分析例がある<sup>61, 62)</sup>。

#### 4・4 その他

分析対象となるイオンはあらゆる分野に存在している。しかも、イオンクロマトグラフィーが発表される以前から、非常に微量なイオンの分析の必要性が高く、いろいろな分野で多くの人たちが多大な労力を費やしてイオン分析を行ってきた。イオンクロマトグラフィーの展開によって、上述した分野以外でも非常に多くの分野でのイオンの分析に、イオンクロマトグラフィーが用いられるようになってきた。例えば界面活性剤中に不純物や添加物として含まれている無機陰イオンの分析<sup>63)</sup>、有機ハロゲン化合物中のハロゲン含量分析(Na溶融後、溶離液に吸収させ、そのままサブレッサー型IC分析)<sup>64-67)</sup>、及び化粧品中の硫黄の分析(3%過酸化水素溶液により硫黄を硫酸イオンとして、内部標準イオンとして磷酸イオンを加えてサブレッサー型IC—電気伝導度検出)<sup>68)</sup>などがある。

#### 5 おわりに

1975年にSmallらにより紹介されて以来、イオンクロマトグラフィーは、環境汚染問題、特に光化学スモッグや酸性雨などの大気汚染を広範に調査する必要性にせまられたことと結び付き、短時間のうちに普及した。地球的規模での大気汚染調査は、従来のwet analysisでは時間や労力がかかりすぎ、そのうえ、検出できる濃度限界に無理がある。そのため、高感度で迅速な分析ができ、しかも自動分析の可能なイオンクロマトグラフィーの方がはるかに利点を持っている。

イオンクロマトグラフィーは、現在までに技術的に飛躍的に改良が進み、より精度よく、より使いやすくなってきている。十数年の間に種々の成書や総説が次々に発表されてきたが、そのたびに新しい技術が書き加えられている。現在、イオンクロマトグラフィーは完成度の高いものとなりつつあり、今後もさらに適用範囲が広くなると共に、より充実した技術のひとつとなりうるものとして注目されるであろう。

#### 文 献

- 1) H.Small,etal.:Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection,Anal.Chem.,47,1801-1809,1975
- 2) J.S.Fritz:Ion Chromatography,Anal.Chem.,59,335A-344A,1987
- 3) 及川紀久雄, 村野健太郎:イオンクロマトグラフィー, 現代化学, 7,16-23,1986
- 4) 四ツ柳隆夫, 星野仁,イオン対クロマトグラフィー, ぶんせき,1983,566-572
- 5) 坂本和彦, 村野健太郎, イオンクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーの最近の進歩と応用(2), 公害と対策, 20,1323-1331,1984
- 6) K.Tanaka,etal.:Elution Behaviour of Acids in Ion-Exclusion Chromatography Using a Cation-Exchange Resin,J. Chromatogr.,174,153-157,1979
- 7) T.S.Stevens,etal.:Packed Hollow Fiber Suppressors for Ion Chromatography,Anal. Chem.,54,1206-1208,1982
- 8) Y.Hanaoka,etal.:Ion Chromatography with an Ion-Exchange Membrane Suppressor,J. Chromatogr., 239,537-548,1982
- 9) D.J.Gjerde,etal.:Anion Chromatography with Low-Conductivity Eluents,J.Chromatogr., 186,509-519,1979
- 10) H.Small and T.E.Miller,Jr.:Indirect Photometric Chromatography,Anal.Chem., 54,462-469,1982
- 11) 早川和一, 宮崎元一:吸光度検出イオンクロマトグラフィー, 衛生化学, 34,210-224,1988
- 12) T.Nakamura,etal.:Anion-Exchange Chromatographic Separation of Linear Phosphates with Eluent Containing a Chelating Agent,J. Chromatogr.,130,384-386,1977
- 13) S.Elchuk and R.M.Cassidy:Separation of the Lanthanides on High-Efficiency Bonded Phases and Conventional Ion-Exchange Resins, Anal.Chem.,51,1434-1438,1979
- 14) F.A.Buytenhuys:Ion Chromatography of Inorganic and Organic Ionic Species Using Refractive Index Detection,J.Cheomatogr., 218,57-64,1981

- 15) 鈴木孝治ら：イオンクロマトグラフ用電位差検出器による陰イオンの定量, 分析化学, 32,585-590, 1983
- 16) R.D.Rocklin and E.L.Johnson:Determination of Cyanide,Sulfide,Iodide,and Bromide by Ion Chromatography with Electrochemical Detection.Anal.Chem.,55,4-7,1983
- 17) J.E.Girard:Ion Chromatography with Coulometric Detection for the Determination of Inorganic Ions.Anal.Chem.,51,836-839,1979
- 18) J.P.McCarthy,etal.:Speciation of Arsenic and Selenium via Anion-Exchange HPLC with Sequential Plasma Emission Detection,J.Chromatogr.Sci.,21,389-393,1983
- 19) K.P.Naikwad,etal.:Ion Chromatography of Nucleobases,Nucleosides and Nucleotides Using a Dual-Detection System,J.Chromatogr.,280,261-269,1983
- 20) J.F.Alder,etal.:Simultaneous Conductivity and Permittivity Detector with a Singlecell for Liquid Chromatography,Anal.Chem.,56,985-988,1984
- 21) 玉置元則ら：雨水成分の分析法(1)；(2)；(3), 環境技術, 14,462-467;574-579;611-616;1985
- 22) K.Oikawa and H.Saito:Ion Chromatographic Determination of Anions in Rainwater, Chemosphere,11,933-941,1982
- 23) 松本光弘：雨水中の有機酸-カルボン酸-のイオンクロマトグラフィーによる測定と濃度, 大気汚染学会誌, 23,64-71,1988
- 24) 松本光弘ら：大気中エアロゾル成分のイオンクロマトグラフィーによる測定と挙動, 全国公害研会誌, 6,15-21,1981
- 25) 村野健太郎ら：大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量, 分析化学, 32,620-625,1983
- 26) 田中茂ら：大気中の硫酸, 硫酸水素アンモニウム, 硫酸アンモニウムの有機溶媒による分別抽出とイオンクロマトグラフィーによる定量, 分析化学, 32,735-739,1983
- 27) 水落元之ら：拡散デニューダーを用いる大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量, 分析化学, 33,291-295,1984
- 28) 田中茂ら：都市大気における粒子状物質, 塩化物, 硝酸塩, 硫酸塩の大気濃度及び粒度分布の季節的変動, 大気汚染学会誌, 19,104-113,1984
- 29) 田中茂ら：ベンズアルデヒド抽出と再注入法を用いたイオンクロマトグラフィーによる大気中の硫酸ミストの定量, 分析化学, 36,159-163,1987
- 30) M.J.Willison and A.G.Clarke:Analysis of Atmospheric Aerosols by Nonsuppressed Ion Chromatography,Anal.Chem.,56,1037-1039, 1984
- 31) D.Grosjean and J.D.Nies:Sampling and Ion Chromatographic Analysis of Pyruvic Acid and Methane Sulfonic Acid in Air,Analytical Letters.17(A2),89-96,1984
- 32) 貴船育英,及川紀久雄,イオンクロマトグラフィーによる環境大気中微量アンモニア及び低級アミン類の定量, 分析化学, 28,587-590,1979
- 33) 田中茂ら：イオンクロマトグラフィーによる大気中のギ酸, 酢酸, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの測定, 分析化学, 36,12-17,1987
- 34) 西岡高志ら：イオンクロマトグラフィーによる大気中の低級カルボン酸の定量, 分析化学, 32,580-584,1983
- 35) 藤井敏昭：イオンクロマトグラフィーによる排ガス中窒素酸化物の迅速定量法, 分析化学, 31,214-216,1982
- 36) 藤井敏昭：イオンクロマトグラフィーによる排ガス中窒素酸化物, 硫黄酸化物及び塩化水素の迅速定量法, 分析化学, 31,677-679,1982
- 37) R.Schwabe.etal.:Determination of Inorganic Compounds and Organic Acids in Different Types of Water by Ion Chromatography, Intern.J.Envion.Anal.Chem.,14,169-179,1983
- 38) 伊藤久昭, 新堀義夫：イオンクロマトグラフィーによる海水中の陰イオンの定量, 分析化学, 29,239-243,1980
- 39) 中山和好ら：イオンクロマトグラフィーによる, 飲料水中のフッ化物イオン, 塩化物イオン, 亜硝酸イオン, 硝酸イオンの同時定量, 千葉衛研報告, 9, 61-65,1985
- 40) 中岡寿子ら：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, 塩化物イオン及び臭化物イオンの定量, 分析化学, 30,T97-T101,1981
- 41) 星加安之ら：イオンクロマトグラフィーによる河川水及び水道水中の微量リチウムの定量, 分析化学,

- 36,174-178,1987
- 42) 岡田哲男, 桑本融: ノンサブレッサー型イオンクロマトグラフィーによる環境水中の陰イオンの定量, 分析化学, 32,595-599,1983
- 43) 本水昌二ら: 間接吸光検出イオンクロマトグラフィーによる河川水中の塩化物イオン, 硫酸イオン及び硝酸イオン定量のためのベンゼンカルボン酸誘導体の分離能の比較, 分析化学, 36,77-81,1987
- 44) 弘中孝志ら: 吸光光度検出イオンクロマトグラフィーによる河川水中の総炭酸の定量, 分析化学, 36,503-507,1987
- 45) 高橋篤: 高速液体クロマトグラフィーによる環境水中の亜硝酸及び硝酸イオンの定量, 分析化学, 29, 508-512,1980
- 46) 溝淵脩彦ら: イオンクロマトグラフィーによる放流水中のアニオン, カチオンの定量, 全国公害研会誌, 7,67-71,1982
- 47) 高松武次郎ら: イオンクロマトグラフィーによる底で抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸の定量, 分析化学, 28,596-601,1979
- 48) K.F.Nieto and W.T.Frankenberger, Jr.: Single Column Ion Chromatography: I. Analysis of Inorganic Anions in Soils, Soil Sci. Am. J., 49,587-592,1985
- 49) U.Karlson and W.T.Frankenberger, Jr.: Single Column Ion Chromatography of Selenite in Soil Extracts, Anal. Chem., 58,2704-2708,1986
- 50) C.Anderson: Ion Chromatography: A New Technique for Clinical Chemistry. Clin Chem., 22,1424-1426,1976
- 51) R.P.Singh and G.H.Nancollas: Determination of Urinary Oxalate by Ion Chromatography. Analytical Letters. 19(13 & 14),1487-1499, 1986
- 52) H.Mackie, et. al.: Ion Chromatographic Determination of the Azide Ion in a Prealbumin Fraction from Human Serum, J. Chromatogr., 242,177-180,1982
- 53) 新谷英晴ら: 血清中の陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量-他法との比較-分析化学, 33,347-351,1984
- 54) J.R.Kreling and J.Dezwaan: Ion Chromatographic Procedure for Bicarbonate Determination in Biological Fluids, Anal. Chem., 58,3028-3031,1986
- 55) 長島浩: ポストカラム発色, イオンクロマトグラフィーによるヒト血しょう及び輸液剤中のカルシウム及びマグネシウムの定量, 分析化学, 35,7-11, 1986
- 56) 寺田久屋ら: 高速液体クロマトグラフィーによる野菜中硝酸塩の定量, 衛生化学, 26,136-139,1980
- 57) Z.Iskandarani and D.J.Pietrzyk: Determination of Nitrite and Nitrate in Water and Food Samples by Ion Interaction, Anal. Chem., 54, 2601-2603,1982
- 58) R.G.Elkin: Quantitative Amino Acid Analysis of Feedstuff Hydrolysates by Reverse Phase Liquid Chromatography and Conventional Ion-Exchange Chromatography, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 67,1024-1026,1984
- 59) R.G.Elkin and J.E.Griffith: Amino Acid Analysis of Feedstuff Hydrolysates by Cation Exchange High Performance Liquid Chromatography. J. Assoc. Off. Anal., Chem., 68,1028-1032, 1985
- 60) 福田浩ら: イオンクロマトグラフィーによる食品中のソルビン酸及び安息香酸の定量, 広島市衛研年報, 6,29-31,1987
- 61) 桑野和民, 三田村敏男: イオン対高速液体クロマトグラフィーによる食用タール色素の分離定量, 食衛誌, 27,278-282,1986
- 62) 大戸幹也ら: イオン対高速液体クロマトグラフィーによるタール色素の一斉分析法, 食衛誌, 29, 192-198,1988