

間接電気伝導度検出 - 分配クロマトグラフィーによるアルコール類の定量分析

材料技術研究所 市川進矢¹・宮田裕之²

Determination of Alcohol by Partition Chromatography Using an Indirect Electrical Conduction Detector

S. Ichikawa, and H. Miyata

アルコール類の定量分析は、電気化学検出 - 分配クロマトグラフィーによる分析が知られている。しかし、高速液体クロマトグラフ (HPLC) やイオンクロマトグラフ (IC) の標準的な検出器は、紫外可視検出器 (UV-Vis)、示差屈折率検出器 (RI) および電気伝導度検出器 (COND) であり、新たに検出器を増設する必要がある。そこで本研究では、電気伝導度を持つ溶離液に対し、分析対象のアルコール類が電気伝導度をほとんど持たないことから、イオンクロマトグラフの標準的な検出器である電気伝導度検出器において負のピークとなって出現することを利用した、間接電気伝導度検出 - 分配クロマトグラフィーによるアルコール類の定量分析の検討を行った。本分析における検量線は、0.5 mg/L ~ 100 % の範囲で相関係数 (r) 0.9967 ~ 0.9999 の直線となり、非常に広範囲にわたる定量分析が可能であった。また本手法では、アルコール類と同時に、有機酸や糖類、さらに水の簡易定量分析が可能であることが確認された。

The partition chromatography method of electrochemical detection is the commonly used method for quantitative analysis of alcohol. In the present, the standard detectors of high-performance liquid chromatography and ion chromatography are ultraviolet-visible detector, differential refractive index detector, and electrical conduction detector. Therefore, we need to prepare new detectors for the analysis of alcohol. In this study, we used the phenomenon of alcohol's signal appearing as a negative peak while using the electrical conduction detector of ion chromatography. We examined the quantitative analysis of alcohol by the partition chromatography method of indirect electrical conduction detection, that based on the phenomenon of alcohol's signal appearing as a negative peak while using the electrical conduction detector of ion chromatography. The calibration curve obtained by using this method is a straight line whose coefficient of correlation was 0.9967 ~ 0.9999 in the range of 0.5 mg/L ~ 100 %, thus allowing us to analyze alcohol in a very wide range. In addition, it was found that we could also analyze organic acid and saccharide by the same method.

1. ま え が き

一般的に知られるイオン交換クロマトグラフィーは、イオン交換カラムに対する各イオン成分の吸着力の差で分離定量する手法である¹⁾。そこで用いる溶離液は、分析対象が陰イオンの場合には、アルカリ溶液 (KOH 溶液など) となり、カラムについては必然的に陰イオン交換樹脂となる。

それに対し、イオン排除クロマトグラフィーは、陰イオン分析ではあるが、陽イオン交換カラムと酸性溶離液 (H_2SO_4 など) にて分離分析を行う²⁾。その分離メカニズムは、用いる陽イオン交換樹脂表面と溶離液は共に酸

性であるため、互いに反発しあった結果、その間に仮想的な H_2O 膜 (ドナン膜) が形成される。そこでは、分析成分の電荷の大きさによって、溶出時間の差が生じる。すなわち、電荷の大きいイオン成分は溶離液とともに速く排除され、電荷の小さいイオン成分は溶離液からドナン膜内に押し出 (保持) され、遅く排除される。従って、イオン交換クロマトグラフィーとイオン排除クロマトグラフィーは、概ね正反対の溶出時間となることが多く、イオン交換樹脂に対して保持の弱い F や有機酸類などの分離分析を得意としている³⁾。

今回検討することとしたアルコール類は、水溶液中ではほとんどイオン解離していない、非イオン性物質であるため、通常のイオン交換クロマトグラフィーでは分析できない。そこで考えられたのが、イオン排除カラムと示差屈折率計 (RI) や電気化学検出器⁴⁾を用いた分配モード分離である。

1 材料評価センター

2 材料評価センター センター長

その原理は、使用するカラムと溶離液は、イオン排除クロマトグラフィーのものと同じであるが、ドナン膜が疎水結合的な作用を示し、結果として疎水性の弱い成分が先に溶出され、強いものが後から溶出されるようになる。これを通常の逆相クロマトグラフィーと区別するため、ここでは分配クロマトグラフィーと呼ぶ。しかしながら、RIでの分析は一般的に感度が悪く、また高感度分析で知られる電気化学検出器は、標準装備ではなく、さらに高価であることから、より汎用的な検出器による分析手法の確立が望まれていた。

そこで本研究では、電気伝導度を持つ溶離液に対し、分析対象のアルコール類が電気伝導度をほとんど持たないことから、イオンクロマトグラフの標準的な検出器である電気伝導度検出器において負のピークとなって出現することを利用した、間接電気伝導度検出・分配クロマトグラフィーによるアルコール類の定量分析法の検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 薬

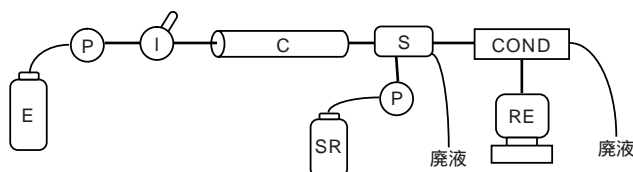
本実験で使用した水はすべて超純水（電気比抵抗 18 M \cdot cm以上）を使用した。また、アルコール類（エタノールなど）やクロマトグラフ用溶離液に使用する硫酸、硫酸ナトリウム、りん酸、過塩素酸は、関東化学製の試薬特級を用いた。

2.2 試料溶液の調整

測定は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよび水について実施し、それぞれを超純水にて0.5 mg/L ~ 100%の範囲で濃度調整したものを測定試料とした。

2.3 装置および分析条件

本実験に使用した分析装置は、電気伝導度検出器を持つ一般的な構成のイオンクロマトグラフである。（図1）ここでは、有機酸類とアルコール類を同時分析する場合を想定した、サプレッサ方式による分析を実施し、さらにアルコール類をより高感度に測定可能と考えられるノ



E:溶離液; P:ポンプ; I:注入器; C:分析カラム; S:脱塩装置; COND:電気伝導度検出器; SR:除去液; RE:記録装置

図1 イオンクロマトグラフ装置構成図

Fig. 1. Diagram of the ion chromatograph equipment.

ンサプレッサ方式についても確認を行った。

また分析条件は、分離カラムとして水素型陽イオン交換樹脂カラム（7.8 mmID x 300 mm）を用い、カラム恒温槽を50℃、溶離液として1 mM H₂SO₄水溶液、ケミカルサプレッサ用の除去液として25 mM Na₂SO₄水溶液、溶離液および除去液の流量を0.75 mL/min、試料導入量を200 μ Lとして分析を行った。なお、アルコール類は電気伝導度をほとんど持たないことから、負のピークとして検出されることが予想されるが、検出信号の+/-を反転させることにより、後述の実験については通常のクロマトグラフ結果と同様に、正のピークとなるような分析結果とした。

3. 結果および考察

3.1 サプレッサ方式によるアルコール類の分析

前述の2.2に示す試料のすべてにおいて、定量分析可能であった。その検量線相関係数および検出下限および定量下限を表1に示す。この相関係数は、3点検量線により求めたものである。

なお、装置検出下限（定量下限）の算出は、JIS K0127:2001 イオンクロマトグラフ分析通則に従い、分析を行ったものである⁵⁾。ここで求めた標準偏差（s）を3倍したものを装置検出下限（3s）、10倍したものを装置定量下限（10s）とした。

また、今回検討を行ったアルコール類以外にも分析可能なものもあり得るが、溶解度や保持時間等を考慮するとヘキサノールくらいまでが本定量分析の限界ではないかと思われる。分子量の比較的大きいアルコール類を分析する場合には、保持時間が著しく遅くなる傾向にあるため、実際の分析時には速く溶出させるために溶離液や

表1 イオンクロマトグラフを用いたサプレッサ方式によるアルコール測定

Table 1. Determination of alcohol by suppressor method using ion chromatograph.

種 類	検量線相関係数 (r)	検出下限 (mg/L)	定量下限 (mg/L)
メタノール	0.9999	4.81	16.0
エタノール	"	3.35	11.2
1-プロパノール	"	3.05	10.2
2-プロパノール	"	2.72	9.07
1-ブタノール	"	3.06	10.2
2-ブタノール	"	3.07	10.2
tert-ブタノール	"	3.68	12.4
1-ペンタノール	0.9972	5.62	18.7
2-ペンタノール	0.9989	4.18	13.9
3-ペンタノール	0.9985	4.86	16.2
1-ヘキサノール	0.9967	6.13	20.4
2-ヘキサノール	0.9973	6.95	23.2
3-ヘキサノール	0.9978	5.81	19.4
グリセロール	0.9999	3.05	10.2
エチレングリコール	"	4.09	13.6
プロピレングリコール	"	3.82	12.7

カラム温度等の条件検討が必要となる。

サプレッサ方式による分析は、アルコール類と有機酸類を同時分析する場合や、有機酸類を高感度分析したい場合に有効的な手法であると考えられ、アルコール類の感度に重点を置きたい場合には、後述のノンサプレッサ方式が望ましいものと思われる。

3.2 ノンサプレッサ方式によるアルコール類の分析

前述の3.1では、通常のイオン排除モードでの分析条件をそのまま用いているが、より感度を向上させる方法として、試料導入量や流量および溶離液の変更およびサプレッサを不使用とすること等が挙げられる。

今回は、より簡便に行えるものとして、ノンサプレッサ方式（サプレッサおよび除去液不使用）を検討した。一般的なイオンクロマトグラフでは、溶離液の電気伝導度をサプレッサを用いることにより低減させて感度向上を狙うものであるが、今回の間接電気伝導度検出の場合は、通常のイオン成分分析とは異なり、溶離液の電気伝導度が高い方が感度は向上する。

下記に、エタノール 5 mg/L のサプレッサ方式（図2）とノンサプレッサ方式（図3）の分析結果および、メタノール 5 mg/L のサプレッサ方式（図4）とノンサプレッサ方式（図5）の分析結果を示す。また、検量線相関係数および検出（定量）下限を表2に示す。この相関係数

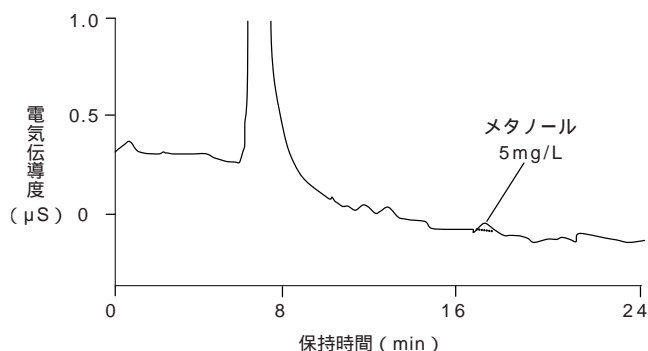


図4 サプレッサ方式によるメタノールのクロマトグラム
Fig. 4. Typical chromatogram of methanol by suppressor method.

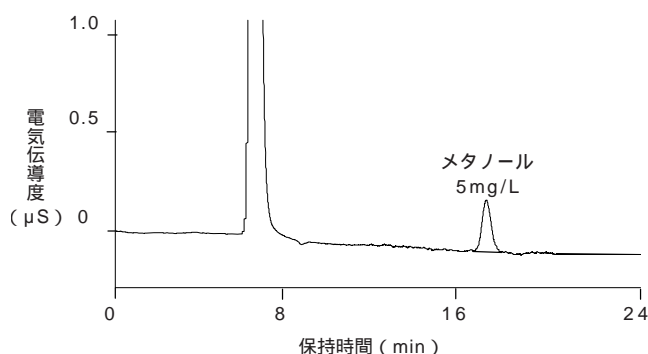


図5 ノンサプレッサ方式によるメタノールのクロマトグラム
Fig. 5. Typical chromatogram of methanol by non-suppressor method.

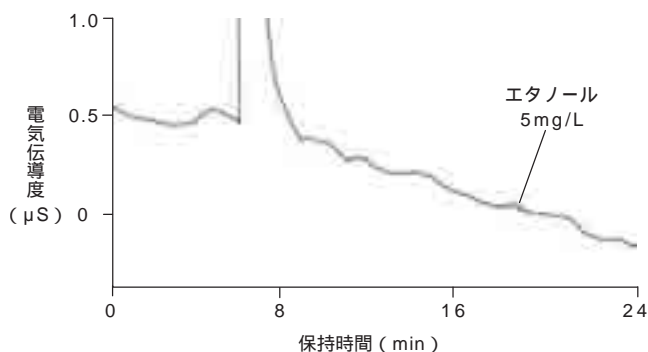


図2 サプレッサ方式によるエタノールのクロマトグラム
Fig. 2. Typical chromatogram of ethanol by suppressor method.

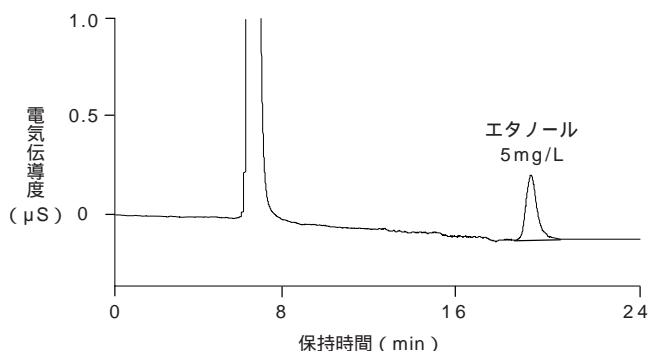


図3 ノンサプレッサ方式によるエタノールのクロマトグラム
Fig. 3. Typical chromatogram of ethanol by non-suppressor method.

表2 イオンクロマトグラフを用いたノンサプレッサ方式によるアルコール測定
Table 2. Determination of alcohol by non-suppressor method using ion chromatograph.

種類	検量線相関係数 (r)	検出下限 (mg/L)	定量下限 (mg/L)
メタノール	0.9999	0.456	1.52
エタノール	"	0.327	1.09

は、3点検量線により求めたものである。

このように、サプレッサ方式で明確でない検出であってもノンサプレッサ方式の場合は、エタノール 5 mg/L のピーク面積値 (μS × min) が 0.0554 から 0.6031 に改善され、メタノール 5 mg/L のピーク面積値 (μS × min) も 0.0406 から 0.4113 に改善されたことから、1桁以上感度が向上することを確認した。

3.3 アルコール類の定量範囲について

本分析法では、低濃度領域のみならず、高濃度のアルコール類の分析も可能であった。

その検量線の直線性は、前述の表1に示す通りであるが、ノンサプレッサ方式による検討でも同様の直線性が得られ、今回の検討では 0.5 mg/L ~ 100% までの定量が可能であることが確認された。

3.4 アルコール類と水の簡易定量分析

本分析法では、アルコール類と同時に、水の簡易定量も可能であった(図6)。ただし、得られた検量線は直線性を示さず、2次曲線となり(図7)、相関係数(r)は0.9979であった。本分析の定量範囲は、1~100%程度のものであるが、電気伝導度を有する保持されない成分がある場合は、水の定量については負の誤差を生じることから、分離精製(脱塩など)可能な試料については、本分析法が適応できるものと考えられる。

3.5 糖および糖アルコール類の分析

本分析法では、糖および糖アルコール類の分析も可能である。ここでの分析原理は、配位子交換モードと呼ばれるものとなるが、使用する分析装置は、アルコール類の分析と同様に、分離カラムとして水素型陽イオン交換

樹脂カラムを用いたもので、条件その他は同一のものである。

ただし、糖および糖アルコール類分析で留意する点としては、硫酸などの強酸条件下で測定した場合、分析カラム内での分析対象物の分解が生じる恐れがある。その場合は、より温和な条件とする必要がある。具体例としては、溶離液をりん酸水溶液とし、カラム温度を40程度に保つことにより分析可能となることを確認した。

4.むすび

本研究では、電気伝導度を持つ溶離液に対し、分析対象のアルコール類が電気伝導度をほとんど持たないこと、すなわち、電気伝導度検出器において負のピークとなって出現することを利用した、間接電気伝導度検出-分配クロマトグラフィーによるアルコール類の定量分析の検討を行った。

その結果、低濃度から高濃度にわたる定量分析が可能であった。また本手法では、有機酸や糖類だけではなく、水の簡易定量分析も可能であった。

本手法によるアルコール類の定量分析は、電気化学検出器による高感度分析にはおよばないものと思われるが、RI検出よりも感度の面で優れている点と、広く普及されている電気伝導度検出器が装備されたイオンクロマトグラフであれば、何れのものでも利用できる点において、より汎用的に行うことが可能な分析法として期待される。

参 考 文 献

- 1) 浅井良輝,井上秀成,及川紀久雄,斎藤浩子,鈴木義仁,高萩英邦,戸花洋典,長島潜,中村洋,服部滋,本間春雄,前田忠男:高速液体クロマトグラフィーハンドブック,日本分析化学会関東支部,初版,p.18,1985
- 2) 浅井良輝,井上秀成,及川紀久雄,斎藤浩子,鈴木義仁,高萩英邦,戸花洋典,長島潜,中村洋,服部滋,本間春雄,前田忠男:高速液体クロマトグラフィーハンドブック,日本分析化学会関東支部,初版,p.19,1985
- 3) 浅井良輝,井上秀成,及川紀久雄,斎藤浩子,鈴木義仁,高萩英邦,戸花洋典,長島潜,中村洋,服部滋,本間春雄,前田忠男:高速液体クロマトグラフィーハンドブック,日本分析化学会関東支部,初版,p.68,1985
- 4) 浅井良輝,井上秀成,及川紀久雄,斎藤浩子,鈴木義仁,高萩英邦,戸花洋典,長島潜,中村洋,服部滋,本間春雄,前田忠男:高速液体クロマトグラフィーハンドブック,日本分析化学会関東支部,初版,p.56,1985
- 5) JIS K0127,イオンクロマトグラフ分析通則,2001

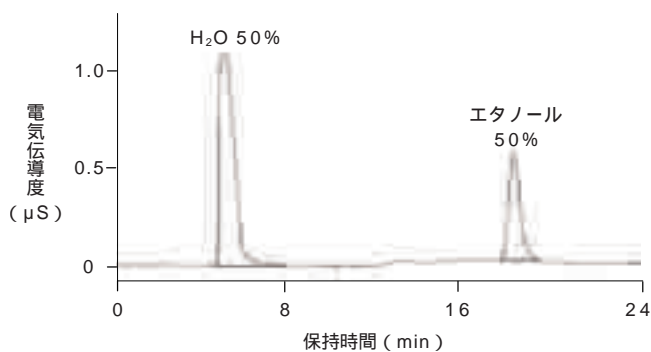


図6 ノンサプレッサ方式によるエタノールおよび水のクロマトグラム

Fig. 6. Typical chromatogram of ethanol-water by non-suppressor method.

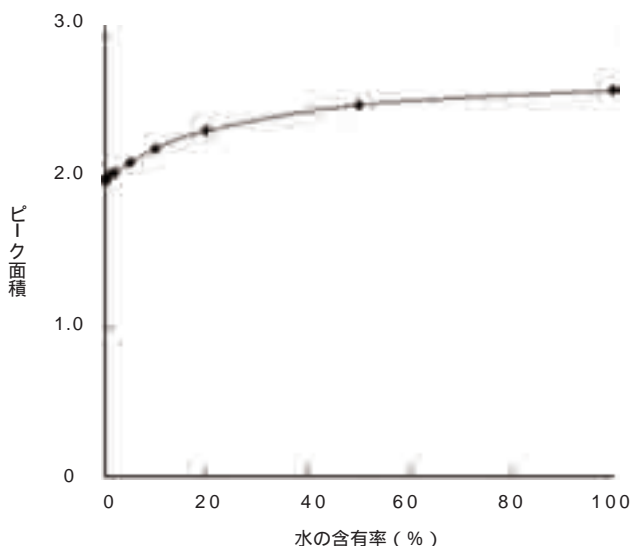


図7 ノンサプレッサ方式による水の検量線

Fig. 7. Calibration curve of water by non-suppressor method.