

キャピラリー電気泳動によるナトリウムイオンの定量

木村健太郎*, 朝長 洋祐*, 平井 丈功*, 牧田 兼正*

Determination of Sodium Ion Concentration by Means of Capillary Electrophoresis

Kentaro KIMURA*, Hirosuke TOMONAGA*, Takenori HIRAI*, and Kanemasa MAKITA*

*Osaka Customs Laboratory

4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka 552-0021 Japan

Sodium ion concentration was determined by Capillary Electrophoresis (CE) with ammonium chloride as the internal standard. A linear correlation was found ($R^2 = 0.9992$) between the peak area ratio ($\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$) and the concentration ratio ($\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$) within the concentration range of 10 and 500 ppm. The reproducibility of the peak areas ($n = 5$) was around 1% expressed as a coefficient of variation. The accuracy of the CE method was verified with three samples, which contained known amounts of sodium chloride, and all the errors of determination were less than 1%. Further, sodium ion content in snow-melting agents (imports) was determined, and the results were compared with the values that were obtained for the same samples by means of the ICP-AES method. The observed differences, some of which were as large as 10%, may be ascribed to the fact that the samples consisted of two types of salts of relatively large particles (about 5 mm) and that the two were not mixed uniformly.

1. 緒 言

平成14年4月より、本格的な塩の輸入自由化が開始され、塩事業法上の登録を受けた塩特定販売業者が、原塩・精製塩を輸入することが可能となった。

この塩の輸入自由化に伴い、それまで食卓塩や純塩化ナトリウムが一括して分類されていた税番第2501.00号に新たな国内細分が設けられ、関税格差も生じることとなった。すなわち、一定の目開きのふるいに対する通過率が全重量の70%以上となる塩及び凝結させた塩には、暫定の従量税が課せられ、それ以外の塩は従来通り無税（基本税率）となっている。一方、特殊用塩の一種（塩化ナトリウム含有量が60%以下のもの）として輸入されている融雪剤は、一般に塩化ナトリウムと塩化マグネシウム等を意図的に混合し調製したものであるため、化学調製品として税番3824.90号（統計細分390）に分類される。

塩の輸入自由化を契機として、今後、様々な種類の塩の輸入が予想されるとともに、その輸入量も増大すると見込まれる。したがって、税関における塩化ナトリウムの定量分析は、これからの重要な位置を占めると考えられる。

そこで、今回、迅速・簡便ナトリウムイオンの定量を目的に

キャピラリー電気泳動法（CE法）について¹⁾、その定量性を検討するとともに、実際に輸入された融雪剤中に含まれる塩化ナトリウムの定量結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 分析試料

融雪剤（輸入品）

2. 2 試 薬

塩化ナトリウム（マナック株式会社製・容量分析用標準物質）

塩化アンモニウム（キシダ化学製・特級試薬）

塩化ルビジウム（キシダ化学製・99%）

塩化カリウム（キシダ化学製・特級試薬）

塩化カルシウム（キシダ化学製・特級試薬）

塩化マグネシウム六水和物（キシダ化学製・特級試薬）

2. 3 分析装置及び測定条件²⁾

装置：HP3D CE（Hewlett Packard社製）

キャピラリー：バブルセルキャピラリー 50 μ m I.D. $\times$ 56cm

泳動液：Cation Buffer（Agilent Technologies社製）

試料注入法：加圧法（50mbar, 2 sec）

印加電圧：30kV（Positive）

* 大阪税関業務部 〒552-0021 大阪府大阪市港区築港4-10-3

キャピラリー温度：25℃

検出器：Diode-array

検出波長：Signal = 310/20nm, Reference = 215/10nm

2. 4 実験方法

2. 4. 1 内標準物質と分析可能濃度の検討

あらかじめ、分析対象となる融雪剤を検体ベースで約500ppmとなるようにイオン交換水に溶かし、メンブランフィルターでろ過した後、CEによる測定を行い、アンモニウムイオンとルビジウムイオンが検出されないことを確認した。次に、内標準物質の候補として塩化アンモニウムと塩化ルビジウムを選択し、各々を塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム及び塩化マグネシウム六水和物とともにイオン交換水に溶かして、各塩の濃度が10–1000ppmとなる水溶液を調製し、これらをCEに導入した。

2. 4. 2 繰返し精度と検量線

塩化アンモニウムを内標準物質（濃度200ppm）として、塩化ナトリウム濃度を10ppm から500ppmまで段階的に変化させ、各濃度における測定値（ $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ シグナル面積比）の繰返し精度を求めるとともに、検量線を作成した。なお、各濃度における測定の繰返し回数は、すべて5回とした。

2. 4. 3 既知純度サンプルによるCE法の正確さの確認

今回のCEによるナトリウムイオン定量の正確さを確認するため、実験方法2.4.2において変動係数が1%未満におさまった濃度範囲（100–300ppm）で、3種類の既知純度サンプルについてナトリウムイオンの定量を行い、実測値と理論値を比較した。なお、この時も内標準物質として塩化アンモニウム（濃度200ppm）を用い、各サンプルの測定回数はすべて5回とした。

2. 4. 4 融雪剤（輸入品）中のナトリウムイオンの定量

あらかじめ、X線回折、蛍光X線分析及びICP発光分光法により塩化ナトリウムの純度を確認した融雪剤（4種類）を分析試料とした。試料調製に当っては、手元にある一試料をすべて粉碎機で粉末化し均一化することが望ましいが、当分析室に粉碎機が備えられていないとの理由から、分析試料の不均一性を抑えるため次のような前処理³⁾を行った。まず、ビニル袋に入れた融雪剤約200gをよく振って攪拌した後、紙の上に融雪剤を山盛りに流し落とし、それを四等分した。この四等分された融雪剤の四分の一（約50g）をすべて乳鉢で磨り潰して均一化し、約2gを精秤した後、イオン交換水に溶かして500mlに定容した。さらに、この水溶液10mlをホールピペットで採取して100mlメスフラスコに移し、同じく内標準物質として2000ppmの塩化アンモニウム水溶液10mlも加えて、100mlに定容した。この水溶液をメンブランフィルターでろ過した後、CEによる測定に供した。なお、分析試料の希釈に関しては、いずれの融雪剤も塩化ナトリウム純度が約50%であると想定し、検体ベースで約400ppm、つまり塩化ナトリウム濃度にして約200ppmとなるように考慮し、内標準物質の濃度も200ppmとした。また、測定回数は、一試料につき5回とした。

3. 結果及び考察

3. 1 内標準物質と適用濃度範囲の検討

アンモニウムイオンと他の4種類の陽イオンを共存させて、段階的に濃度を変化させたエレクトロフェログラムをFig. 1に示す。塩濃度が500ppmまでは、各陽イオンのピーク形状はいずれも良好であり、隣接するピークの分離も十分であった。しかし、1000ppmにおいては、内標準候補となるアンモニウムイオンのピーク形状に乱れが生じた。さらに、アンモニウムイオンとカリウムイオンのピーク間隔と、カルシウムイオンとマグネシウムイオンのピーク間隔が、それぞれ非常に狭くなり、ピーク同士が融合する寸前となった。

一方、ルビジウムイオンと他の4種類の陽イオンを共存させて、段階的に濃度を変化させた場合（Fig. 2）は、500ppmでルビジウムイオンのピークに乱れが生じた。

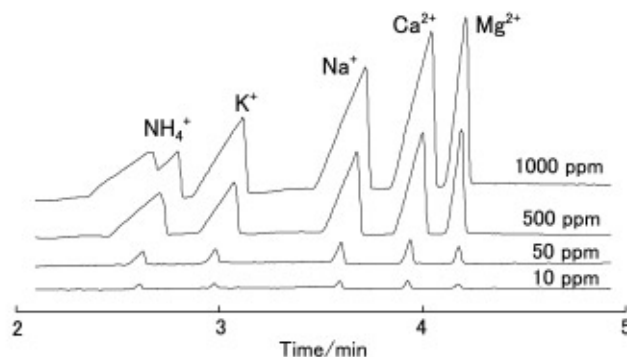


Fig. 1 Electropherograms of ammonium ion and other four cations at various concentrations

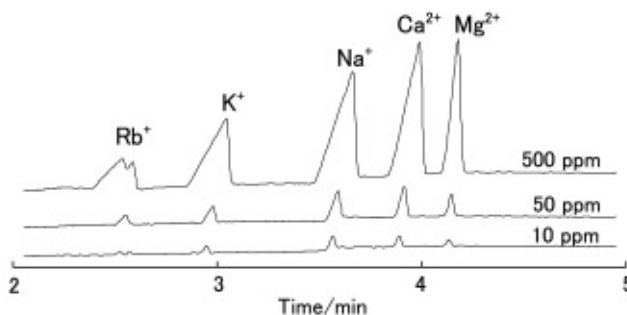


Fig. 2 Electropherograms of rubidium ion and other four cations at various concentrations

Table 1 Reproducibility of the $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ peak area ratios (n=5)

Concentration of NaCl (ppm)	Average of $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ Peak Area Ratios	Coefficient of Variation (%)
10.1	0.080	1.314
50.7	0.310	1.005
101.4	0.649	0.882
152.1	0.919	0.855
202.9	1.245	0.890
253.6	1.560	0.970
304.3	1.905	0.429
507.1	3.151	1.943

以上のことから、今回は、より適用濃度範囲が広く、かつより安価に手に入る内標準物質として、塩化アンモニウムを採用することにした。

3. 2 繰返し精度と検量線

塩化アンモニウムを内標準物質として、塩化ナトリウム濃度を段階的に変化させて得られた測定値とその繰返し精度をTable 1に示す。塩化ナトリウムの濃度がおよそ100–300ppmである範囲において、変動係数が1%未満におさまった。しかし、それより低濃度側と高濃度側において、変動係数が1%を超えた。検量線を作成するとFig. 3のようになり、直線性を表す相関係数は0.9992となった。ただし、Fig. 3からも分かるように、一番高濃度側（507.1ppm）における測定値の変動は、他の濃度における測定値の変動に比べてかなり顕著である。したがって、未知試料を調製・測定する際、より精度の高い結果を得るためにも、その適用濃度範囲の上限は300ppmを目安とした方が良く考えられる。

3. 3 既知純度サンプルによるCE法の正確さの確認

CE法によるナトリウムイオン定量の正確さを検証するために用いた3つの既知純度サンプルの組成とその定量結果をTable 2に示す。定量値の変動係数が1%を超えるものがあったが、いずれのサンプルも、その実測値の平均値を理論値と比較すると、誤差が1%未満におさまっており、今回の定量法が十分な正確さを有していることが確認された。

3. 4 融雪剤（輸入品）中のナトリウムイオンの定量

CE法により、4種類の融雪剤について得られたナトリウムイオンの定量結果をTable 3に示す（いずれも、塩化ナトリウム純度に換算済み）。

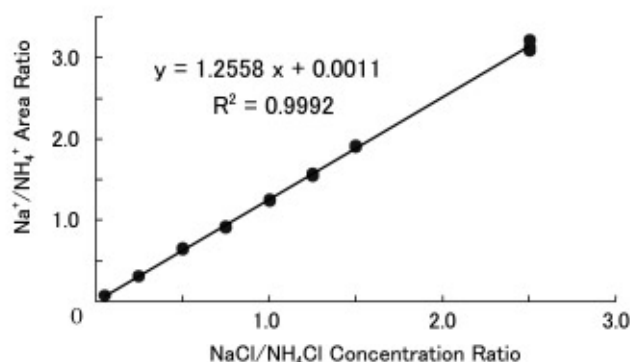


Fig. 3 Calibration curve of standard NaCl solutions

また、比較のため、同一試料についてICP発光分光法により得られた定量結果も、同表に記載した。分析試料Bのように、二つの分析手法による定量値の違いが1%未満におさまったものもあったが、一方で、分析試料Cのように、その違いが10%にも上るものもあった。これは、分析手法の違いによる誤差ではなく、融雪剤の粒度が比較的大きい（約5 mm）ことと、融雪剤が塩化ナトリウムに富んだ塩と塩化マグネシウムに富んだ塩の混合物であるといったことに由来する試料内の不均一性が主な原因と考えられる（Fig. 4）。したがって、融雪剤のように、2種類の塩からなる粒度の大きな検体については、バルクからの検体採取の段階及びサンプル調製の段階で、検体自身の不均一性を極力抑えるよう留意しなければならない。

Table 2 Determination of sodium chloride in chemically defined samples

Sample	Percentage of NaCl Found	Percentage of NaCl Calculated
1	93.04 (1.20)	93.14
2	50.83 (0.82)	50.30
3	9.75 (1.73)	9.83

Values in parentheses are the coefficient of variation (%). Calculated compositions of the samples are as follows. Sample 1: NaCl, 93.14; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.55; CaCl_2 , 2.89; KCl, 1.42 (%). Sample 2: NaCl, 50.30; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34.10; CaCl_2 , 7.36; KCl, 8.24 (%). Sample 3: NaCl, 9.83; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 69.07; CaCl_2 , 10.29; KCl, 10.81 (%).

Table 3 Determination of sodium chloride in Snow-Melting Regents

Sample	Percentage of NaCl Determined by CE	Percentage of NaCl Determined by ICP-AES*
A	52.5 (0.61)	54.7
B	47.6 (0.76)	46.7
C	54.1 (1.32)	43.9
D	43.5 (0.78)	39.1

The values in parentheses are the coefficient of variation (%).

* The Central Customs Laboratory carried out the determination by ICP-AES for the same samples which were subjected to CE.

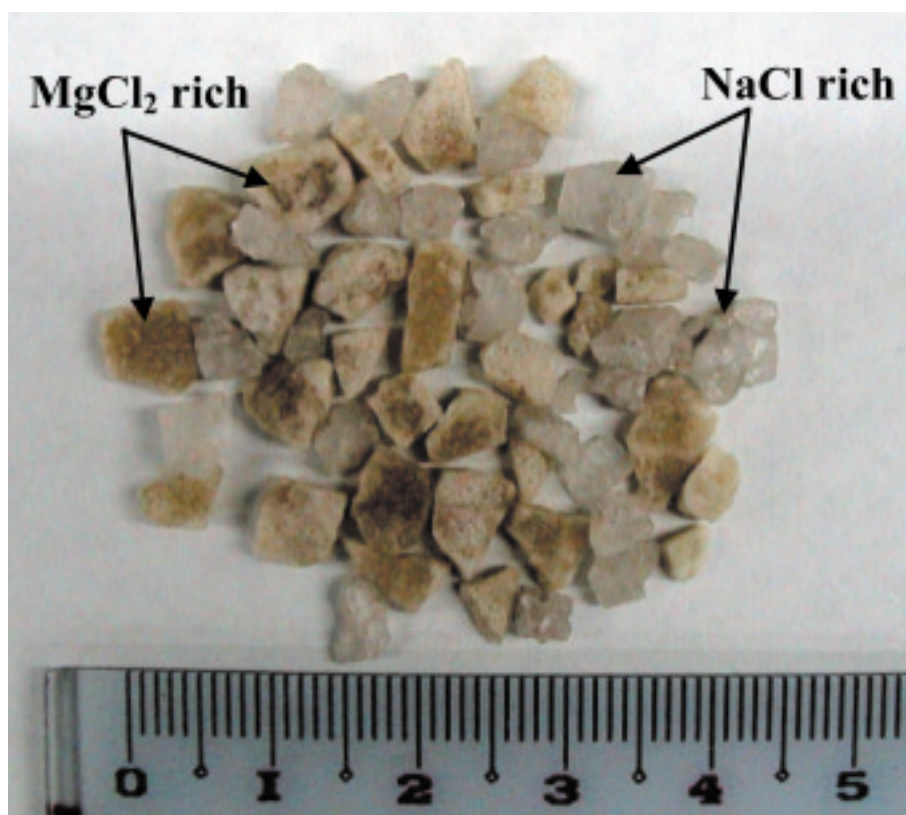


Fig. 4 Snow-Melting Reagent which consists of two different kinds of salt grains

4. 要 約

塩化アンモニウムを内標準物質に用いて、キャピラリー電気泳動（CE）によるナトリウムイオンの定量分析を行った。塩化ナトリウムの濃度範囲10–500ppmにおいて、ピーク面積比（ $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ）と濃度比（ $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ）の間に直線的な相関が得られた。ピーク面積の再現性（ $n = 5$ ）は、変動係数で1%程度であった。塩化ナトリウム含有量が既知のサンプルを3種類

用いて、今回のCE法の正確さを検証した。結果、それらの誤差はすべて1%未満であった。また、CE法により融雪剤（輸入品）に含まれるナトリウムイオンの定量を行い、さらに同一サンプルについて、ICP発光分光法により得られた定量結果と比較した。最大10%にもほる定量値の違いは、サンプルが異なる2種類の比較的大きな塩粒（約5 mm）から構成され、その不均一性に由来するものと考えられる。

文 献

- 1) J. Terasawa, K. Mitsuya, A. Ishii, T. Tsuda : Bunseki Kagaku, 50, 813 (2001) .
- 2) キャピラリー電気泳動用陽イオン分析キット取扱説明書（横河アナリティカルシステムズ株式会社）
- 3) 粉体試料の採取方法：JIS M 8811