

# 陽イオン分析用サブレッサーゲルの特性とその応用

科学計測事業部 ゲル製造部 セパレーションセンター 佐藤 真治  
植田 幹夫  
三苦 惠民

## 1. はじめに

当社では、2001年4月よりイオンクロマトグラフIC-2001を販売しており、水質分析・大気分析などの環境化学、食品・医薬・化学・電気・電子・電力などの各種製造業、さらには生体試料分析に至る様々な分野で使用されている。IC-2001はゲル交換型サブレッサーを搭載したサブレッサー方式対応のイオンクロマトグラフである。サブレッサー方式では、溶離液のもつ電気伝導度を低減させた後にイオン種を検出するため、高感度なイオン分析が可能である。(ゲル交換型サブレッサー方式の原理については 東ソー研究・技術報告 Vol.45 45-48(2001) 参照。)

これまで当社は陰イオン分析用サブレッサーゲルであるTSKsuppress IC-Aを商品化し、サブレッサー方式に対応してきたが、今回、陽イオン分析用サブレッサーゲル TSKsuppress IC-Cを追加上市することにより陰・陽両イオン分析においてサブレッサー方式対応とした。本報告ではTSKsuppress IC-Cを使用した陽イオン分析に関する特性および応用分析例について報告する。

## 2. サブレッサーゲル TSKsuppress IC-Cの基本特性

### 2-1) 基本物性について

陰イオン分析用サブレッサーゲルTSKsuppress IC-A検討時と同様に、陽イオン分析用サブレッサーゲルについてもIC-2001に適したものとするため、各種の陰イオン交換樹脂について検討を行った。

サブレッサーゲルに適するイオン交換樹脂の要件は以下のとおりである。

- 1) 標準分析条件において使用する溶離液に対してサブレス性能を示すこと。  
(つまり、サブレスにより溶離液のバックグラウンド電気伝導度を低減させる機能を有すること。)
- 2) そのサブレス性能が1検体の測定終了時まで持続すること。  
(イオン交換容量・粒子径分布の選定)
- 3) 各イオンの分析時にその回収率が良好であること。  
(異常な吸着特性の無い樹脂基材・イオン交換基の選定、検量線の直線性)
- 4) IC-2001において自動充填にて使用する際、充填・排出がスムーズであり、詰り等を生じないこと。  
(粒子径分布の選定)
- 5) サブレッサーゲルより不純物等が溶出し、測定の妨害とならないこと。  
(化学的安定性が良好であり、不純物の少ないイオン交換樹脂の選定)
- 6) 低コストであること。  
(汎用イオン交換樹脂の加工による低価格化の実現)

各種の陰イオン交換樹脂を検討した結果、市販されている汎用イオン交換樹脂を当社にて粒度調整・洗浄を行い、商品化することとした。その諸物性はTable 1に示した。

Table 1 Characteristics of TSKsuppress IC-C

Material	: Styrene-divinylbenzene copolymerization resin
Functional group	: Quaternary ammonium
Capacity	: 1.3meq/ml-gel or more
Particle size	: 150 ~ 250 μm
Suppress time	: 20min or more (*)
Packaging	: 30ml plastic bottle containing water slurry

\*On the standard analytical condition

## 2 - 2 ) サプレス性能について

今回、上市したTSKsuppress IC-Cを用い、標準分析条件 (Table 2) にて測定した標準陽イオン6種のクロマトグラムをFig.1に示した。これらクロマトグラムでは比較としてサプレッサーを使用しないノンサプレッサー条件で測定したクロマトグラムも合わせて示した。

また、陽イオン分析におけるサプレッサーの原理はScheme 1に示したとおりである。

Fig.1に示したようにサプレッサー条件ではピーク高さがノンサプレッサー条件時の50~70%に低下するが、拡大図に示したように、ベースラインノイズはノンサプレッサー測定時の1/20程度まで低下した。

各陽イオンの検出限界値をTable 3に示した。陽イ

オンの検出限界値は1/10~1/20となり、サプレッサーを使用することにより検出感度が大幅に向上した。更に、サプレッサーを使用することにより、Liイオンの前に溶出するウォーターディップやKイオンとMgイオンの間に発生するシステムピークはほとんど生じなくなり、安定したベースライン上で各陽イオンの検出が可能となった。今回上市したサプレッサーゲルの1検体あたりのサプレス時間は標準分析条件において20min以上であり、1検体あたりの標準的な陽イオンの測定には必要十分であった。

## 2 - 3 ) 検量線評価

標準イオン6種に関する検量線をFig.2に示した。1次関数近似を行い実測値とのその相関係数を算出した

Table 2 Standard analytical conditions

Analytical column	: TSKgel SuperIC-Cation
Guard column	: TSKguardcolumn SuperIC-C
Eluent	: (suppress) 2.5mM HNO <sub>3</sub> + 0.5mM Histidine (nonsuppress) 2.5mM Methanesulfonic acid + 0.5mM Histidine
Flow rate	: 1.0ml/min Temp. : 40
INJ vol.	: 30 μL
Sample	: Li(0.5), Na(2), NH <sub>4</sub> (2), K(5), Mg(5), Ca(5mg/L)
Suppressor	: TSKsuppress IC-C
Instrument	: IC-2001

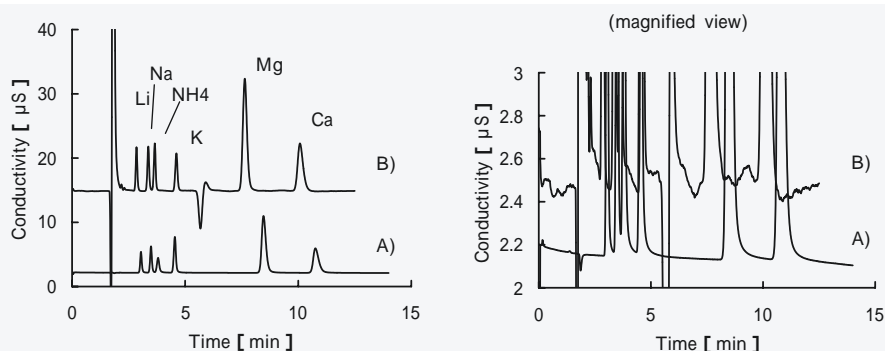


Fig. 1 Chromatogram of standard cation  
A) Suppressor B) Nonsuppressor

### Scheme 1 Principle of cation suppressor

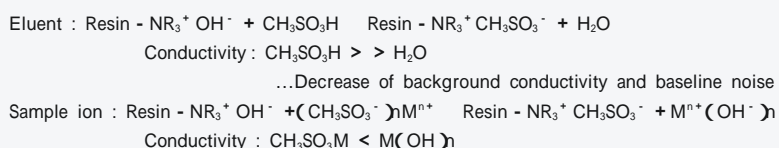


Table 3 Limits of detection ( $\mu\text{g/ml}$ ,  $S/N=3$ )

Noise level	Nonsuppressor		Suppressor	
	23nS	1.0nS	23nS	1.0nS
Li	5.2	0.46		
Na	21	1.5		
NH4	20	2.6		
K	68	2.7		
Mg	16	1.7		
Ca	41	3.9		

Table 4 Reproducibility of peak area with IC-2001

	Conc. [ mg/L ]		R.S.D. (% , n = 10)
Li	0.5		0.41
Na	2.0		0.39
NH4	2.0		0.39
K	5.0		0.34
Mg	5.0		0.35
Ca	5.0		0.24

ところ、NH<sub>4</sub>イオンを除き、各イオン種とも0.999以上であり、 $\mu\text{g/L}$ から $\text{mg/L}$ の広い濃度範囲において良好な直線性を示した。NH<sub>4</sub>イオンは弱塩基の共役酸であり、サプレス後の中性付近の溶離液中ではイオン濃度と連動して平衡状態が変化するため、直線関係が得られず、2次関数近似の適用が必要であった。

2 - 4 ) 測定再現性

IC-2001にてTSKsuppress IC-Cを使用して連続測定

を行い、ピーク面積を測定した結果をTable 4に示した。 $\text{mg/L}$ オーダーでの再現性であるが相対標準偏差は各イオン種とも0.5%以下であり、良好な測定再現性が得られた。

3 . 応用分析例

水道水・河川水の測定例を示した。(Fig.3) 各試料とも良好なクロマトグラムが得られ、 $\text{mg/L} \sim \mu\text{g/L}$ レベルの陽イオン類を定量することができた。

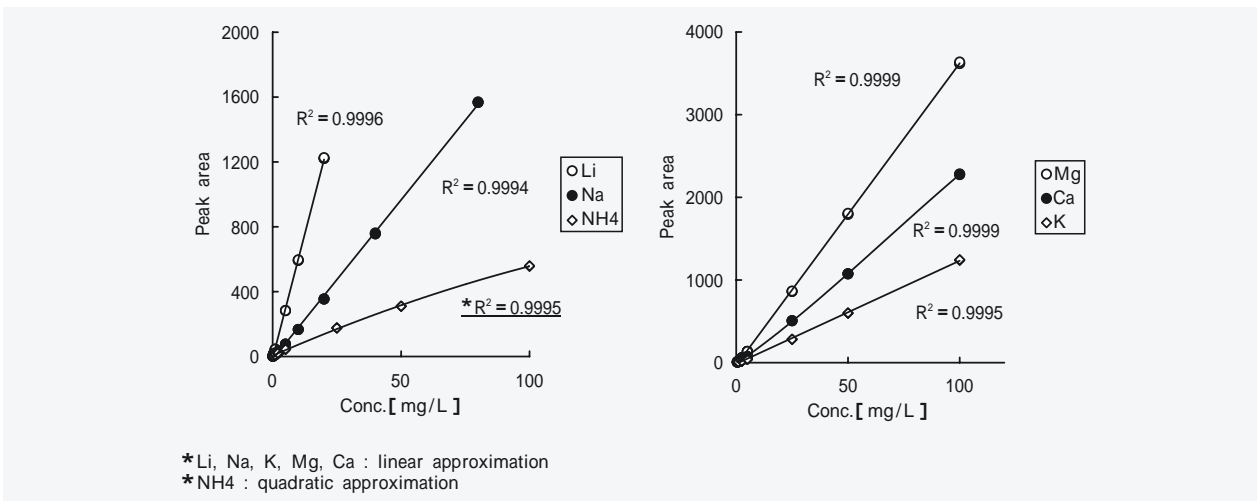


Fig. 2 Calibration curve of standard cations

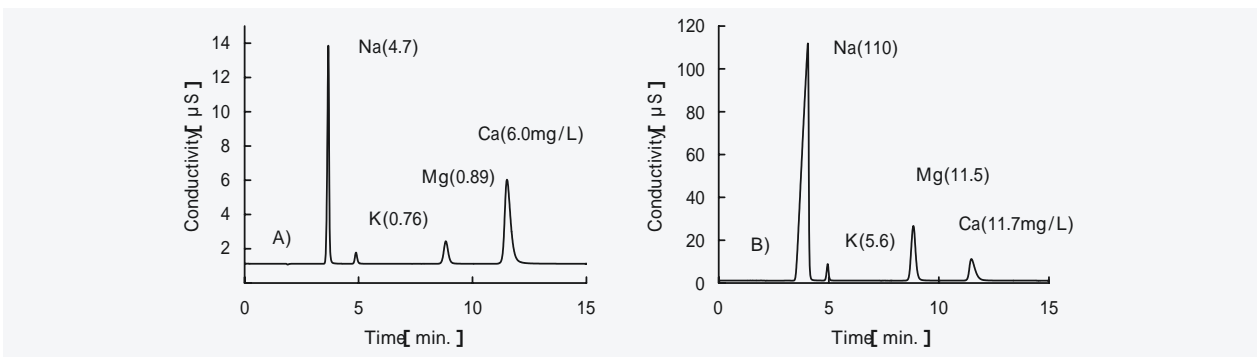


Fig. 3 Chromatograms of real samples  
A) Tap water B) River water (Yazi river, Yamaguchi Japan)

#### 4. IC-2001での使用上の注意

IC-2001では、サブレッサーゲルを使い分ける（陰イオン分析...IC-A，陽イオン分析...IC-C）ことにより両イオンをサブレッサー方式にて測定することが可能であるが、測定モードを切替える際（陰イオン分析モード 陽イオン分析モード，陽イオン分析モード 陰イオン分析モード）異なる分析モードのサブレッサーゲルがIC-2001のサブレッサバルブ内に残留していると測定再現性に大きな支障となる。今回、TSKsuppressIC-Cの上市に合わせて、IC-2001のサブレッサバルブ内を確実に洗浄するための洗浄剤も合わせて上市した。この洗浄剤をサブレッサーゲルの代わりにIC-2001へ取付け、IC-2001に内蔵された洗浄機能を利用することにより、サブレッサバルブを洗浄するこ

とができる。

<サブレッサバルブ洗浄剤>

TSKsuppress CL（品番20311）：界面活性剤水溶液  
30mLプラスチックボトル（8本/箱）

#### 5. おわりに

今回、サブレッサーゲルに求められる要件に関して、汎用陰イオン交換樹脂の各種検討を行った。その結果、最適化されたイオン交換樹脂を陽イオン用サブレッサーゲルとして上市した。これにより、陰・陽両イオン分析においてサブレッサー方式に対応し、高感度イオン分析が可能となった。今後各種試料への適用例を増やしていくことでイオンクロマトグラフIC-2001のより一層幅広い分野への適用が期待される。