

●高速イオンクロマトグラフ IC-8100 シリーズの開発

バイオサイエンス事業部 第二開発部 システム G

堀賀 雅史
鈴木 雄大
久保田寛人

1. はじめに

IC (Ion Chromatography イオンクロマトグラフィー) は、主に無機イオンを測定対象とする高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の一種である。水溶液中の複数のイオン種を同時に分離、定量できる簡便な分析手法であることから、様々な分野で使用されており、公定法にも採用されている。

弊社は、サプレッサー方式の IC システムとして IC-2001 を 2001 年から、その後継機の IC-2010 を 2009 年から販売し、国内外で使用されてきたが、用途は限定的であった。今回、市場ニーズを精査した結果、下記に挙げる項目を満たすことで大部分の顧客要求に 대응することが可能と判断し、「高速イオンクロマトグラフ IC-8100 シリーズ」を開発した。

- [1] 上水項目一斉分析系の構築
- [2] ポストカラム反応システムへの対応
(サンプラー冷却ユニットへの対応)
- [3] 自動溶離液調液供給ユニットの開発
- [4] PC ソフトウェアの改良
- [5] 低価格機の開発

本報告では、IC-8100 シリーズの概要、開発ポイントとその結果について述べる。

なお、イオンクロマトグラフィーは水質・大気汚染など環境化学、食品、医薬品、化学工業から生体分析に至る様々な分野で利用されており、IC-8100 シリーズの開発により、健康・福祉、衛生環境、陸環境の豊かさ向上へ貢献することを目指した。

2. 装置概要

IC-8100 シリーズは以下のラインナップにて構成される。

IC-8100EX	オートサンプラーを搭載した IC-8100 シリーズの中核となるイオンクロマトグラフ
IC-8100ST	マニュアル注入に対応した簡易型イオンクロマトグラフ
UV-8100	紫外可視吸光光度検出器
RS-8100	国内水道法に準拠したポストカラム反応システム
ES-8100	濃縮溶離液と純水をセットすることにより、IC-8100EX で使用する溶離液を自動調製し、装置へ供給するユニット

サンプラー冷却ユニット	シアン・塩化シアン分析や熱安定性の低い試料の測定に使用する試料冷却ユニット
外部入出力端子	外部検出器、外部注入システムに対応する I/O ポート
2 液切換ユニット	溶離液 2 液系に対応するユニット

また、装置の制御、データ収集・解析・管理・計算およびレポート作成は、専用の PC ソフトウェア IC-8100-WS で行う。

IC-8100 シリーズの外観を図 1 に、主な仕様を表 1 に示す。



図 1 IC-8100EX (左)、RS-8100 (右下)、UV-8100 (右上) の外観

表1 IC-8100 シリーズの主な仕様

装 置	ユニット／内容	項 目	仕 様
IC-8100EX/ IC-8100ST	測定モード		サブプレッサー方式
			ノンサブプレッサー方式
	脱気部	方式	真空脱気
		系列	1 系列
	送液ポンプ		2 系列 (2 液切換ユニットオプション使用時)
		方式	直列デュアルプランジャ方式
		流量範囲	0.10 ～ 5.00 mL/ min
		流量正確さ	±2 %以内
			※流量 0.7 ～ 1.5 mL/ min で純水送液時
		流量精密さ	±0.2 %以内
			※流量 0.7 ～ 1.5 mL/ min で純水送液時
	サンプラー (IC-8100EX)	耐圧	35 MPa
		計量方式	ループ注入
			可変量注入
		注入再現性	CV0.5 %以内
		サンプル注入量	10 ～ 500 μ L
		サンプル点数	100 点 (50 点 × 2 ラック)
	カラムオープン		50 点 (サンプラー冷却ユニットオプション使用時)
		自動希釈	2, 5, 10, 20, 50, 100 倍
		温調方式	アルミブロック温調
		温調範囲	25 ～ 45 $^{\circ}$ C
		温度正確さ	±0.5 $^{\circ}$ C
		温度精密さ	±0.1 $^{\circ}$ C
収容本数		分析カラム (4.6 mmI.D. × 15 cm) 2 本	
電気伝導度 (CM) 検出器		ガードカラム 1 本	
	方式	4 極電極法	
	セル容量	0.6 μ L	
	ノイズ	0.1 nS/ cm 以下	
	検出レンジ	50, 500, 5000, 15000 μ S/ cm	
	温調方式	アルミブロック温調 (カラムオープン内で温調)	
UV-8100	UV/ Vis 検出器	方式	シングルフローセル、デュアルビーム
		波長	195 ～ 369 nm (重水素ランプ)
			370 ～ 700 nm (ハロゲンランプ)
		セル容量	13 μ L
		ノイズ	1.5 × 10 ⁻⁵ ABU 以内
RS-8100	脱気部	方式	真空脱気
		系列	2 系列
	送液ポンプ	方式	直列デュアルプランジャ方式
		系列	2 系列
		流量範囲	0.10 ～ 1.00 mL/ min
		流量正確さ	±3 %
			※流量 0.3 ～ 0.6 mL/ min で純水送液時
		流量精密さ	±0.3 %
			※流量 0.6 mL/ min で純水送液時
	反応部	耐圧	10 MPa
		系列	2 系列
		温調範囲	40 ～ 100 $^{\circ}$ C
		反応コイル	系列 A: 0.5 mmI.D. × 2 m
			系列 B: 0.5 mmI.D. × 10 m
ES-8100	脱気部	方式	真空脱気
		系列	2 系列 (純水系、濃縮溶離液系)
	ミキサー部	方式	低圧ミキシング
		ミキサー	710 μ L × 5 個

3. 開発ポイントと結果

[1] 上水項目一斉分析系の構築

一度の測定で上水のイオンクロマトグラフィー分析項目となっている臭素酸イオンを含めたアニオン7種 (BrO_3^- , F^- , Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , NO_2^- , NO_3^-) を一斉分析することを目指した。従来は、臭素酸イオン濃度 $1.0 \mu\text{g/L}$ を検出するために、注入量を $300 \mu\text{L}$ 程度まで増やす必要がある一方で、塩化物イオンについては注入量を増加させると検量線の直線性が悪化する問題があるため、それぞれ別に測定する必要があった。

IC-8100 シリーズでは、検出セルの構造、反応液流量の最適化等を実施し、臭素酸イオンに関して大幅に S/N を向上することに成功した。塩化物イオンの検量線の直線性に問題がない $100 \mu\text{L}$ の注入量で、臭素酸イオンの十分な検出感度を得ることが可能となり、水質分析用にアニオン7種の分離が最適化された新規開発カラム TSKgel® SuperIC-WA を併せて用いることで、アニオン7種を一斉分析することができた。水道水を試料としたアニオン7種の一斉分析例を図2に示す。

[2] ポストカラム反応システムへの対応

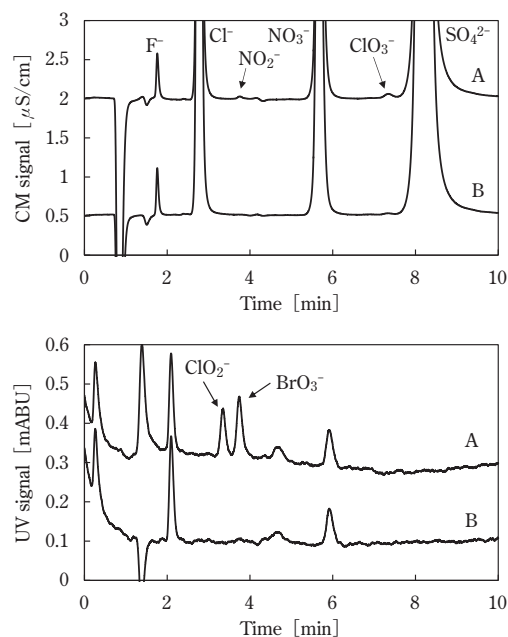
(サンプラー冷却ユニットへの対応)

イオンクロマトグラフィーで用いるポストカラム反応システムには、大きく2つのアプリケーションがある。一つは [1] でも記載した臭素酸分析、もう一つは試料の冷却を必要とするシアン・塩化シアンの分析である。弊社はポストカラム反応ユニットとして IC-2001 RS を販売していたが、以下に示す2つの課題があった。

①従来のポストカラム反応ユニットである IC-2001 RS は、コンポーネントとして設計されていたため、ポストカラム反応で用いられる反応性の高い各種反応液を使用するにも関わらず、顧客は日々、反応液を用いた装置の立ち上げ、及びメンテナンスを手作業で行う必要があった。

そこで、IC-8100 シリーズでは、ポストカラム反応ユニットを、IC 装置と連動制御可能となるようにシステム化を行った。これにより手作業が大幅に軽減し、安全性及びユーザビリティの向上を実現することができた。

②シアン・塩化シアンは、温度が高くなるほど分解し



<試料>

A : 水道水に、臭素酸イオン (0.001 mg/L)、亜硝酸イオン (NO_2^- Nとして 0.004 mg/L)、亜塩素酸イオン (0.001 mg/L)、塩素酸イオン (0.06 mg/L)、エチレンジアミン溶液 (50 mg/mL を 1 mL/L の割合) を添加

B : 水道水

<測定条件>

分析モード : サプレスアニオン
カラム : TSKgel SuperIC-WA+TSKgel guardcolumn SuperIC-WA
溶離液 : $5.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3 + 3.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$
溶離液流量 : 1.50 mL/min
カラム温度 : 40°C
注入量 : $100 \mu\text{L}$
反応液A : $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ mol/L KBr}$
反応液A流量 : 0.60 mL/min
反応液B : $1.2 \text{ mmol/L NaNO}_2$
反応液B流量 : 0.15 mL/min
反応温度 : 40°C
UV波長 : 268 nm

図2 水道水、標準添加水道水の分析例 (上図: CM 検出器、下図: UV検出器)

やすくなり、時間経過による安定性を欠くことが知られている。

IC-8100 シリーズでは、シアン・塩化シアンを含有する試料の安定性を高めるために、サンプラー冷却ユニットを開発した。

また、シアン・塩化シアン分析に適したサンプルバイアルを用いることで、時間経過によるシアン・塩化シアンのピーク面積の減少を少なくすることが可能となった。 $10 \mu\text{g/L}$ シアン・塩化シアンの標準物質分析した際の、サンプラー冷却ユニット、サンプルバイアルの効果を図3に示す。

[3] 自動溶離液供給ユニットの開発

イオンクロマトグラフィーのアニオン測定で用いられる炭酸系溶離液は、空気中の炭酸を吸収することにより液性が変化することから、日々調製が必要と

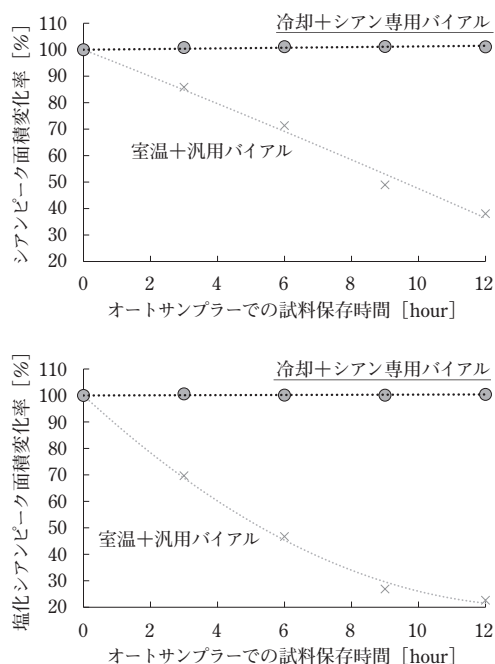


図3 シアン・塩化シアン標準試料のピーク面積変化率

なる。この問題に対応するために、濃縮溶離液と純水をセットするだけで、ICシステムで使用する溶離液を自動調製し、装置へ供給するES-8100を開発した。ES-8100を使用することにより、日々の溶離液調製をする必要がなくなるほか、長時間分析を行った場合であっても、高い測定再現性を得ることが可能となった。ES-8100を用いて、サプレスアニオンの分析モードで10時間の長時間連続分析を行った場合の標準試料のクロマトグラムを図4に示す。

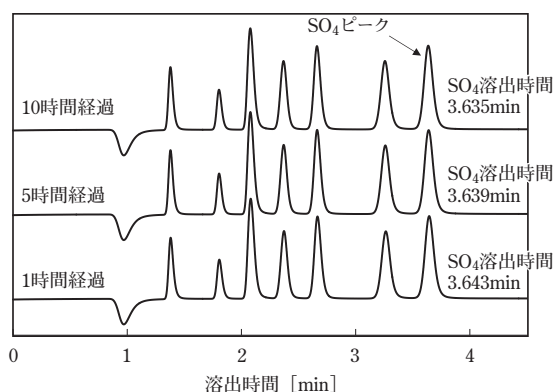


図4 ES-8100を用いた長時間分析における溶出時間の変動

[4] PCソフトウェアの改良

IC-8100シリーズの制御、およびクロマトグラムの解析や管理などを統合的に実施するワークステーショ

ンIC-8100-WS(図5参照)を新規に開発した。IC-2010のワークステーションから、特に以下の点を改良した。

① IC装置だけではなく、オプションを含めた全ての装置をIC-8100-WSにて一元管理する仕様により、ユーザビリティの向上を図った。

②制御ソフトウェア画面は、従来はタブで切り替えていた。IC-8100-WSでは1画面にモニター、ユニット状態、依頼/分析条件、シーケンスを表示することで、必要な情報が容易に認識できるように改良した。

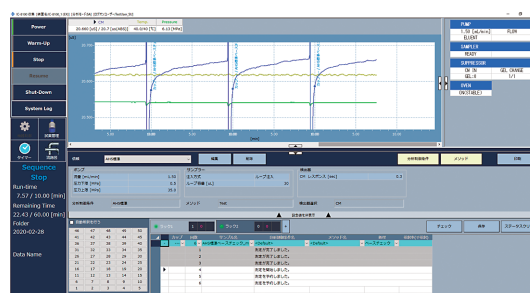


図5 IC-8100-WSの収集アプリケーション画面

[5] 低価格機の開発

IC-8100シリーズでは、特に新興国を中心とした低価格帯需要への対応として、マニュアルインジェクターを搭載したイオンクロマトグラフIC-8100STを新たに開発した。IC-8100STは、IC-8100EXと同等の分析能力を有し、且つ導入コストが安価に抑えられることにより、新規市場への参入および開拓が期待できる。図6にIC-8100STを用いたマニュアル注入の様子を示す。



図6 IC-8100STへのマニュアル注入の様子

4. まとめ

今回開発した「IC-8100 シリーズ」は、前述の開発ポイントをクリアすることにより、競争力のある製品となった。

本システムは 2020 年 7 月に発売し、今後も市場の多様なニーズに応えるべく、弊社 IC 分野の分析用途拡大を進めていく。

開発担当者（開発完了時点）

バイオサイエンス事業部 第二開発部システム G

久保田寛人、後藤浩二、青柳雄大、秋山聖、堀賀雅史、生井達也、鈴木雄大、石川雄基、藤井義弘、谷口惇浩、富田亮史

