

サプレッサー方式イオンクロマトグラフIC-2001の開発

科学計測事業部 開発部 装置開発G 宮永 明義
杉本 忠則

1. はじめに

イオンクロマトグラフィー（IC）は、水質・大気汚染などの環境化学¹⁾、食品、医薬品、化学工業、電力産業から生体分析に至る様々な分野で利用されている。これらは、JIS（日本工業規格）、衛生試験法、EPA（米国環境保護局）、ISO（国際標準化機構）、ASTM（米国材料試験協会）などの各種公定法に採用されており、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）やガスクロマトグラフィー（GC）と同様に重要な分離分析手段を担っている。

ICは、1975年に発表²⁾されて以来これまでに著しい発展を遂げており、市場も\$165,000,000の規模に達している³⁾。特に電気伝導度検出法において、溶離液のバックグラウンドを低下させて、測定対象イオンを高感度に分析するサプレッサー方式は、分離後のイオン交換反応に基づくカラム型、イオン交換膜を用いた化学浸透⁴⁾や電気透析⁵⁾型、そしてキレート反応を利用⁶⁾した方法などがある。

当社では、サプレッサー方式として新たにゲル交換型を確立し⁷⁾、その機構を搭載し、送液ポンプ、デガッサ、カラムオープン、電気伝導度検出器、オートサンブラを内蔵した外形寸法320(W)×410(D)×400(H)mmの一体型専用装置IC-2001を開発したので報告す

る。

2. 当社ICサプレッサー方式の機構と特徴

図1にIC-2001の流路図を示す。ゲル交換型サプレッサー方式は、サプレッサーロータリーバルブ内に設けた3つの小容量の溝に充てんしたイオン交換サプレッサーゲルを利用する。

その機構は、分析ごとにバルブを切替え、チャンパー内に収容したスラリー状サプレッサーゲルをロータリーバルブ溝に充てんし、分離カラムと電気伝導度検出器の間に接続されて分析に携わり、使用済みサプレッサーゲルはバルブ外へ排出される。これらの工程を順次繰り返すことにより連続分析を自動化したものである。

サプレッサーゲルとしては、フッ化物(F^-)、塩化物(Cl^-)、硝酸(NO_3^-)、リン酸(PO_4^{3-})、硫酸(SO_4^{2-})などの陰イオンが測定対象の場合、水素イオン(H^+)型強酸性陽イオン交換ゲルが用いられる。

ゲル交換型サプレッサー方式の特徴は、分析ごとに新しいゲルを脱イオン水（IC-2001では、オートサンブラの洗浄水と共用）で供給・充てん、使用することである。この当社独自の技術によって、1)従来、分離カラムと検出器の間に接続された同一サプレッサーカラムを1本、あるいは複数本をカラムスイッチング

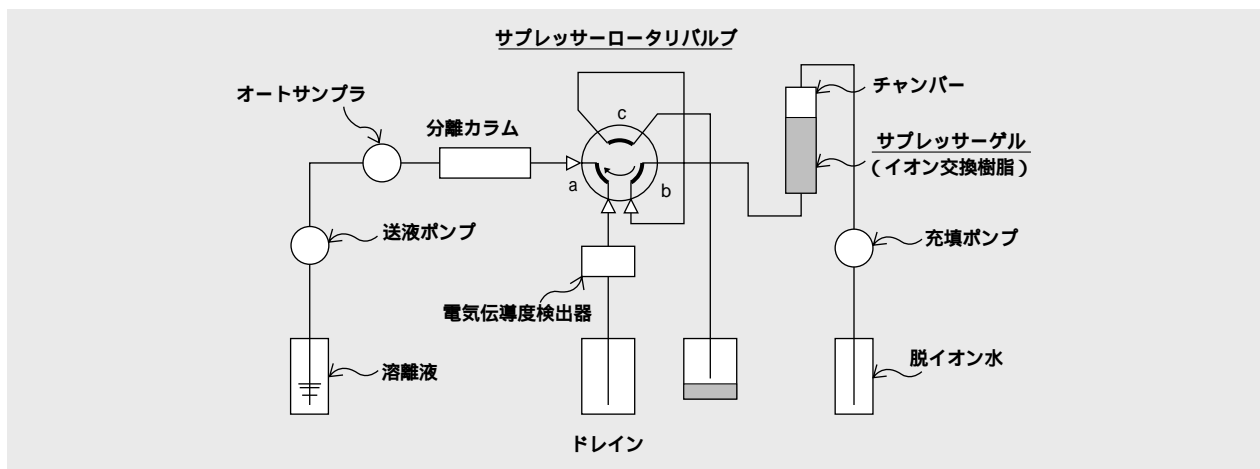


図1 IC-2001流路図

で使用する場合の、サブレッサーカラムの劣化に起因する定量および再現性の問題、2)膜型サブレッサーのサブレス効率の低さ(ゲル・カラム型の約90%)、脆弱性及び構造状の複雑さの欠点を解消した。

3. 装置の概要、仕様

装置の外観を図2に、仕様を表1に示す。

世界で市販されているICシステム³⁾の中で、送液ポンプ、デガッサ、カラムオープン、電気伝導度検出器、オートサンプラを内蔵した一体型専用装置としては、IC-2001が唯一の分析機器である。しかも、設置面積、正面ともにA3縦形サイズに匹敵するコンパクトな設計となっている。各ユニットは、IC-2001本体でも簡単に操作できるが、同時に開発したIC専用ワークステーション(IC-WS)を使用することにより、システム制御とデータ解析機能を備えたICの自動分析が実現できる。IC-WSは、データベースによるデータ管理機能を搭載しており、分析情報の閲覧、検索、編集などを効率良く行うことができる。図3に、IC-WSによるクロマトグラムのモニタリング及び解析画面の一例を示す。

4. 分離条件と結果

陰イオン分析用カラムは、新規に開発したサブレッサー対応型高性能分離カラムTSKgel Super IC-Anion(4.6mm I.D. × 15cm)を用い、IC-2001の標準陰イオン分析モード(流速: 0.8 mL/min、カラム温度: 40、注入量: 30 μL)で実験を行った。サブレッサーゲルには、粒径100~200 μmのH⁺型強酸性陽イオン交換ゲルを用いた。



図2 装置の外観(右はICワークステーション(IC-WS)搭載PC)

表1 イオンクロマトグラフ(IC-2001)仕様

仕様	内容
測定モード	サブレッサー方式(陰イオン分析) ノンサブレッサー方式(陽イオン分析)
送液部	
送液ポンプ	シングルプランジャ
流量範囲	0.1~1.5mL/min
耐圧	15MPa
流量正確さ	±2%以内(水)
流量精密さ	0.2%以内(水)
脱気	真空脱気
試料注入部	
方式	固定ループ(標準: 30 μL)
試料点数	50点
カラムオープン部	
温調	40 ± 0.1 (環境温度15~35)
方式	アルミブロック温調(検出器セル、カラム一体温調)
収納カラム	分析カラム(4.6mm I.D. × 15cm, PEEK)ガードカラム1本
電気伝導度検出器	
検出レンジ	250、2500 μS/cm
出力レンジ	25、250、2500 μS/cm
セル容量	0.6 μL
ノイズ	0.02 μS/cm以下(BG10 μS/cm以下)
制御・操作	
	装置単独のローカル制御 外部PC(ICワークステーション)によるリモート制御
データ処理	外部PCによる専用プログラム(ICワークステーション)
外形寸法	320(W) × 410(D) × 400(H)mm
質量	22kg
電源	AC100V 50/60Hz 250VA

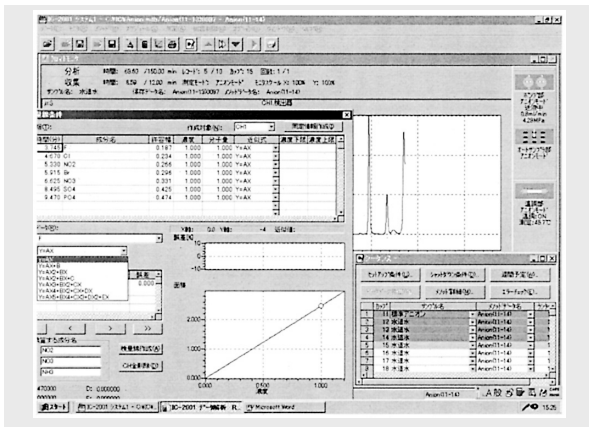


図3 IC-WSによるクロマトグラムのモニタリング及び解析画面

陰イオン分析用溶離液としては、炭酸 (CO_3^{2-})、ホウ砂 ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)、水酸化物 (OH^-) のそれぞれナトリウムあるいはカリウム塩を含む種々の組合せによる組

成の検討から、分離の最適化を行った。

サプレス効率は、 OH^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 CO_3^{2-} の塩の順で低くなり、またこれらの塩の組合せでは、サプレス効率の高い化学種の濃度比が高い組成ほど低い電気伝導度が得られた。測定対象陰イオンの溶出力は、 CO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 OH^- の順で優れていた。

従って、これらの塩を適切な濃度比で混合することにより、サプレス効率が良く、低いベースラインノイズを維持しながら分離の最適化を図ることが可能である。この場合、問題となるのは空気中から取り込まれて試料中に溶存する炭酸であり、特に溶離液のpHの関係で、炭酸は HCO_3^- あるいは CO_3^{2-} として、イオンクロマトグラムで測定対象陰イオンのピークとの重なりが起こり、その定量を妨害する事がある。

図4は、1.2mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と6.5mM NaOH (pH11.4)を溶離液に用いた場合に得られたイオンクロマトグラ

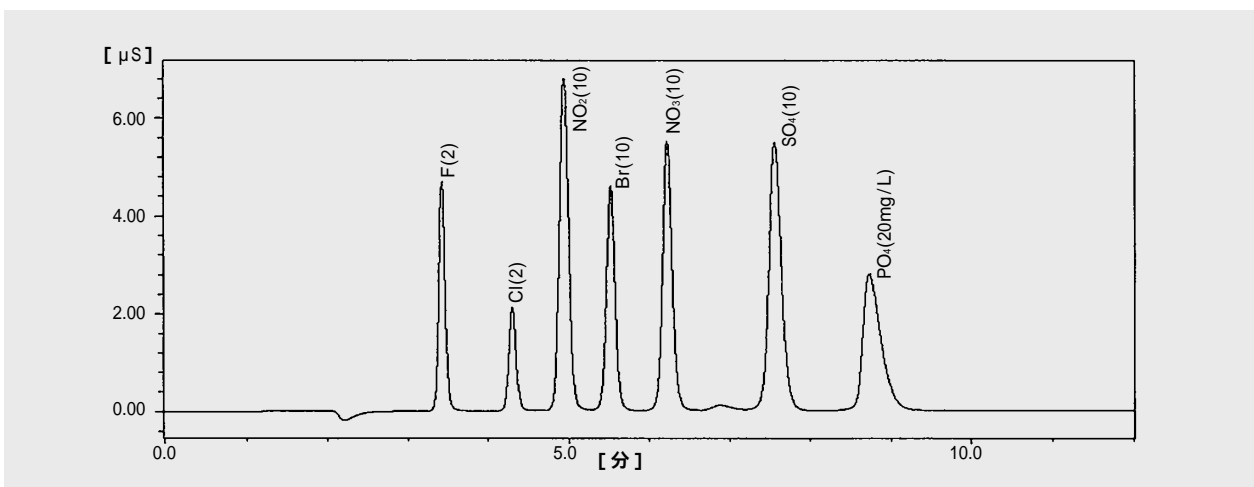


図4 標準陰イオン (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})のイオンクロマトグラム

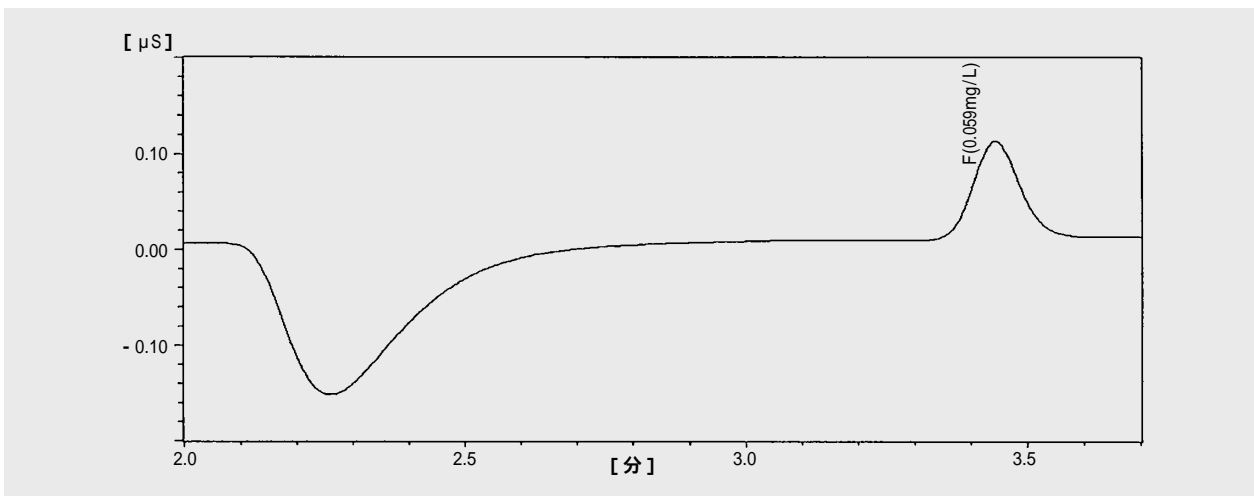


図5 水道水中の微量なF近傍の拡大イオンクロマトグラム

ムである。この溶離液組成を用いた場合、炭酸は CO_3^{2-} として NO_3^- と SO_4^{2-} の間に正のピークとして溶出した。溶離液のpHが10以下の組成では、炭酸は HCO_3^- として1価陰イオンと同じ溶出挙動を示した。図5は、図4と同じ分析条件で得られた水道水中の微量なF⁻近傍の拡大イオンクロマトグラムである。F⁻の分析値は、59 $\mu\text{g/L}$ (ppb)であった。また、F⁻の前に負のピークとして出現するウォーターディップとのベースライン分離は、TSKgel Super IC-Anionの有する優れた特長の一つである。

IC-2001の基本的性能は、サブレッサー方式陰イオン分析条件において電気伝導率ノイズ0.002 $\mu\text{S/cm}$ 以下、溶出時間及びピーク面積の変動係数は、それぞれ0.2%以内及び1%以内である。

5.まとめ

IC-2001は、当社独自のゲル交換型サブレッサー方式による陰イオン分析以外に、流路を変更し、分離カラムと溶離液を選択することにより、ノンサブレッサー方式による Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの陽イオン分析などにも対応することができる。また、紫外可視(UV/VIS)検出器を併用することで、複雑なマトリックスを有する試料中の NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^-

などの定性定量分析もIC-WSの2チャンネルデータ収集・解析により可能である。

ICは水質分析において、他の分析方法と同様、今後も適用分野及び測定対象成分を広げながら技術的進歩(例えば、IC/ICP-MSなど)を遂げると期待される⁸⁾。

文 献

- 1) 野々村誠、ぶんせき、11、52(1998)
- 2) H. Small, T.S.Stevens, W.C.Bauman, *Anal. Chem.*, 47, 1801(1975)
- 3) B. E. Erickson, *Anal. Chem. News & Features*, July 1, 465(1999)
- 4) T.S.Stevens, J. C. Davis, H. Small, *Anal. Chem.*, 53, 1488(1981)
- 5) Z. W. Tian, R. Z. Hu, H. S. Lin, J. T. Wu, *J. Chromatogr.*, 439, 159(1988)
- 6) H. Sato, A. Miyanaga, *Anal. Chem.*, 61, 122(1989)
- 7) 宮永明義、杉本忠則、佐藤真治、森山弘之、第17回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集、12(2000)
- 8) S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, 73, 2719(2001)