

— 技術資料 —

● イオンクロマトグラフIC-2010および高速分析対応 カラムTSK-GEL SuperIC HSシリーズの開発

	東ソー・ハイテック(株)	久保田寛人
		福川 一成
		松野 隆則
		江藤 享
	庄司孝四郎 (現技術部)	システムG)
		青柳 雄大
		石村 想
		生垣 哲郎
バイオサイエンス事業部	セパレーションメディア製造部	セパレーションセンター
		佐藤 真治
		多田 芳光
		森山 弘之
バイオサイエンス事業部	技術部	システムG
		後藤 浩二
		土方 浩
	柚木 健一 (現プロセス技術室)	
		福谷 俊二

1. はじめに

イオンクロマトグラフィー (IC) システムは、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いる。国内においては、JIS (日本工業規格)、衛生試験法、水質汚濁防止法、上水試験方法等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) と並び、重要な分離分析手段の一つとなっている。当社は、同ICシステムとしてIC-2001および専用分析カラムTSK-GEL SuperICシリーズを2001年より発売しているが、近年の分析化学のトレンドであるハイスループット分析に対応した世界最速イオンクロマト分析システムIC-2010を新たに開発した。本報告では、その主な仕様と基本性能および応用例を報告する。

2. 開発コンセプト

イオンクロマトグラフIC-2010システムの開発コンセプトであるハイスループット分析に対応するため、下記に重点をおいて開発を行った。

- ①ハイスループット分析のための専用高速分析カラムの開発
 - 標準陰イオン7種、陽イオン6種をそれぞれ5分以内で完全分離
- ②高速分析に対応可能な高性能メタルフリーポンプの

開発

- 接液部樹脂製で高耐圧、高流速に対応するポンプ
- ③短時間・多検体処理のための専用オートサンブラの開発
 - 多数の検体を設置可能な大容量オートサンブラ
- ④高感度分析のための電気伝導度検出器の改良
 - ノイズレベルの低減、ダイナミックレンジの拡大
- ⑤幅広いアプリケーションに対応可能な多機能化
 - 検体注入量可変、検体自動希釈、ステップワイズ溶出、流量ステップグラジエント、カラムオープン温度可変
- ⑥専用ワークステーション (ソフトウェア) の開発
 - ハイスループット分析を簡便に行うための機器制御、データ処理機能を強化
 - 上水分析ユーザーに有効な水道GLPサポート機能の搭載
- ⑦海外市場への販売を考慮した装置設計
 - 海外の各種法令・規制への対応
- ⑧コンパクト一体型装置設計
 - 従来機 (IC-2001) で好評であったコンパクト一体型装置設計の継承

3. システム設計のポイント

以下に先述のコンセプトに基づいて開発した装置およびカラム設計のポイントについて記載する。

[1] 装置設計のポイント

(1) 装置外観、仕様

装置外観を図1に、装置の主な仕様を表1に示す。

(2) 短時間測定・多検体処理への対応

本装置では短時間測定および多検体処理に対応するため、樹脂製でありながら、35MPaの高耐圧、1.5mL/minの高流量の性能を有する送液ポンプを開発



図1 装置外観

した。また、最大検体数150点、連続250検体測定可能なオートサンプリングユニットを新たに開発した。

(3) 電気伝導度検出器の改良

ICでは一般的に電気伝導度（以下CMと略す）検出器が用いられ、本装置でも標準搭載している。本開発では、このCM検出器を検出原理から電気回路まで全て見直し、高い直線性とノイズの低減（0.2nS/cm以下）による高感度化を達成した。直線性を図2に示す。

(4) 検体希釈機能の実装

ICの測定では、日常的に試料の希釈操作を分析者が手作業で行っている。本装置では、2~100倍（6段階）の自動希釈機能を実装した。これにより、標準試料をセットするだけで、自動的に検量線を作成することも可能となった。

(5) 制御・操作性の向上（専用プログラムIC-2010 WorkStationの開発）

本装置の制御・操作性を向上するために、専用のPCプログラムIC-2010 WorkStationも合わせて開発し

表1 IC-2010の主な仕様

仕 様	内 容
測定モード	サブレッサ方式 ノンサブレッサ方式
グラジエント	2液低圧ステップワイズ溶出 流量ステップグラジエント
脱気部	真空脱気方式
送液部	送液ポンプ 並列デュアルプランジャ方式 流量範囲 0.1~2.00mL/min 流量正確さ ±2%以内（水） ※0.7~1.5mL/min 流量精密さ ±0.2%以内（水） ※0.7~1.5mL/min 耐圧 35MPa
オートサンプリング部	方式 ループ注入、注入量可変 試料点数 150点（50点×3ラック） 標準ループ 30μL サンプル注入量 10~500μL
カラムオープン部	温調方式 アルミブロック温調（PID制御） 温調範囲 25℃~45℃（1℃ステップ） 温度設定正確さ ±0.5℃ 温度制御精密さ ±0.1℃ 収納可能カラム 分析カラム（4.6mmI.D.×15cm）2本 ガードカラム1本
サブレッサ	方式 3ポート、サブレッサゲル交換方式
電気伝導度検出器	方式 4極電極法 検出レンジ 50、500、5000μS/cm 出力レンジ 1/1、1/2、1/5、1/10、1/20 セル容量 0.6μL ノイズ 0.2nS/cm以下 温調 カラムオープン内で温調
制御・操作	装置単独のローカル制御 外部PC（IC-2010WS）によるリモート制御
データ処理	外部PCによるIC-2010 WorkStation（専用プログラム）
外形寸法	400(W)×500(H)×450(D) mm
質量	35kg
電源	AC100~240V 50/60Hz 200VA

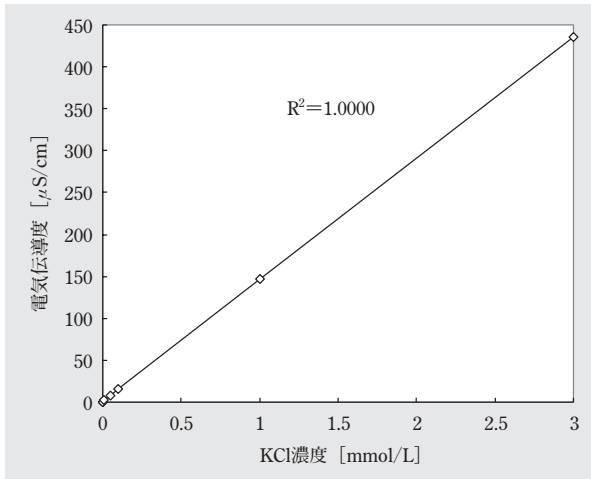


図2 直線性

た。これにより、データの収集・解析はもとより、分析レポート印刷やバリデーション等についても容易に行うことが可能となった。また、水道GLPサポート機能も実装した。

[2] カラム設計のポイント

分析カラムの設計においては、標準的な分析対象である陰イオン7種、陽イオン6種が5分以内に分離可能であり、分離性能は、当社の従来カラムである、TSKgel SuperIC-AZ (陰イオン分析用)、TSKgel

SuperIC-CR (陽イオン分析用) と同等レベルであることを目標とし、これを達成した。

(1) 陰イオン分析カラム：TSKgel SuperIC-Anion HS

高速分析に対応するため、専用充てん剤の開発を行った。従来品よりも、高強度化、微粒子化 (3.5 μm) を図り、高流速域での分離性能を向上させ、充填剤の表面物性と溶離液組成を最適化することにより良好な分離バランスを確保した。この新規充てん剤を採用することでカラムの長さを短縮し (長さ15→10cm)、高流速 (0.8→1.5mL/min) の条件で、高速高分離を達成することができた。

今回開発した陰イオン分析用カラムの仕様を表2に示す。

(2) 陽イオン分析カラム：TSKgel SuperIC-Cation HS

陽イオン分析カラムの充てん剤に関しては、既に製品化されている平均粒子径3.0 μmのTSKgel SuperIC-CRを基本とした充てん剤を採用し、高速分析に対応するため、カラムサイズの短縮化 (15→10cm) を含めて最適化を施した。また、分離バランスを整えるため、溶離液組成の最適化も行った。カラムの仕様を表2に示す。

4. 基本特性

[1] 標準イオンの分析例

開発したイオンクロマトシステムIC-2010を用いて測定した標準イオンのクロマトグラムを図4 (陰イオン) および図5 (陽イオン) に示す。併せて従来の分析カラムによるクロマトグラムとの比較を示す。いずれも新カラム (TSK-GEL SuperIC HSシリーズ、ガードカラムを含む) を用いて測定した標準イオンの分析時間は5分以内であり、従来カラムに比べ、分析時間は1/4~1/3に短縮化された。両イオンともバランスよく分離され、各イオンの分離能 (Rs値) も2.5以上を達成しており、高速で高分離なクロマトグラムが得られた。

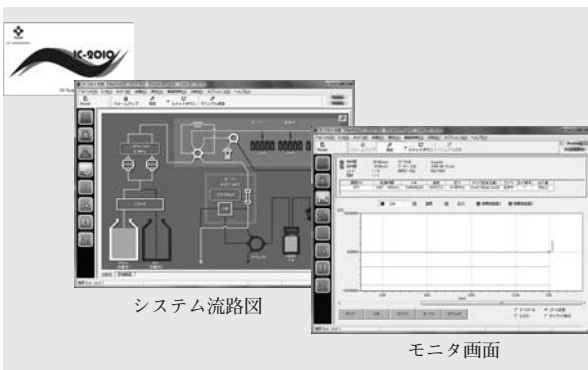


図3 IC-2010 WorkStation画面

表2 分析カラムの仕様

	陰イオン分析用カラム	陽イオン分析用カラム
カラム名称	TSKgel SuperIC-Anion HS	TSKgel SuperIC-Cation HS
カラムサイズ (材質)	内径4.6mm, 長さ10cm (PEEK)	内径4.6mm, 長さ10cm (PEEK)
充てん剤基材	親水性ポリマー	スチレン系ポリマー
平均粒子径	3.5 μm	3.0 μm
イオン交換基	第4級アンモニウム基	カルボキシル基
イオン交換容量	約30meq/L-gel	1.0eq/L-gel以上
保証理論段数	8,000~11,000 (SO ₄ イオン)	4,500~7,000 (Naイオン)
保証非対称係数	0.9~1.4 (SO ₄ イオン)	0.9~1.4 (Naイオン)

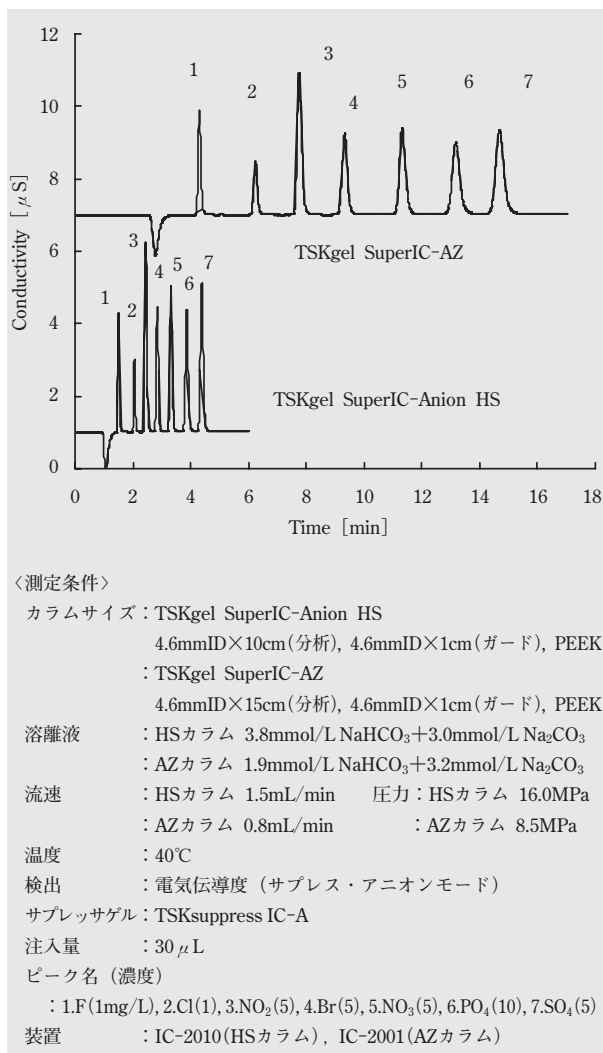


図4 標準陰イオンの分析例

IC-2010の特長の1つとして、2つの溶離液のステップワイズ溶出と流量ステップグラジエントによる分析を可能にしている。この機能を利用すれば、溶出の早いイオン種は溶出力の弱い溶離液で、溶出の遅いイオン種は溶出力の強い溶離液で分離することにより、幅広いイオン種を短時間で分析することが可能である。このグラジエント機能を利用して分離したクロマトグラムを図6に示す。単一溶離液では2時間程度の分析時間を要するクエン酸イオンまでの測定を約20分で実施することができた。

5. 応用例

[1] 実試料の分析例

実試料の分析例として、水道水中のイオン分析例を図7に示す。

水道水の検査方法が規定されている上水試験法では、特に、 $\mu\text{g/L}$ レベルのフッ化物イオンや亜硝酸イ

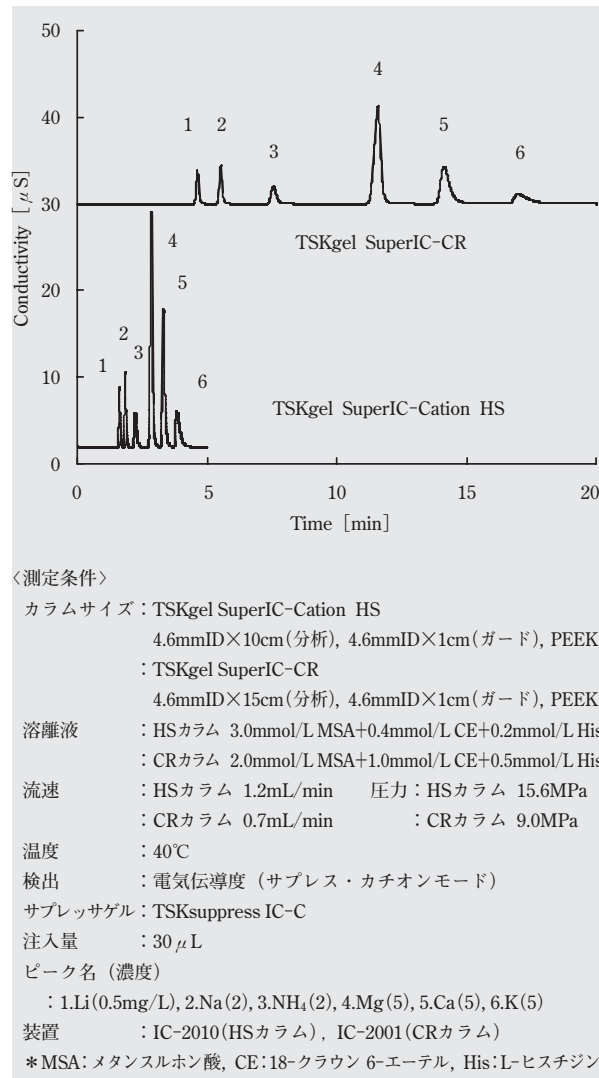


図5 標準陽イオンの分析例

オンの定量が必要とされている。これらは、クロマトグラム上、他のイオンからの影響を受けやすく、この要求に応えるためには高い分離性能が要求される。図7のクロマトグラムに示したように、TSKgel SuperIC-Anion HSを使用した分析では、微量のフッ化物イオンの分析を含めて、標準陰イオン7種を5min以内に良好に分離することが可能であった。また、塩素殺菌の過程で生成する塩素酸イオンの定量性も良好であった。

6. まとめ

今回、ハイスループット分析に対応したサブレッサ方式イオンクロマトグラフIC-2010および専用高速分析カラム TSKgel SuperIC-Anion HS、TSKgel SuperIC-Cation HSを開発した。これらを組み合わせた分析システムでは、標準的な分析対象イオンを5分

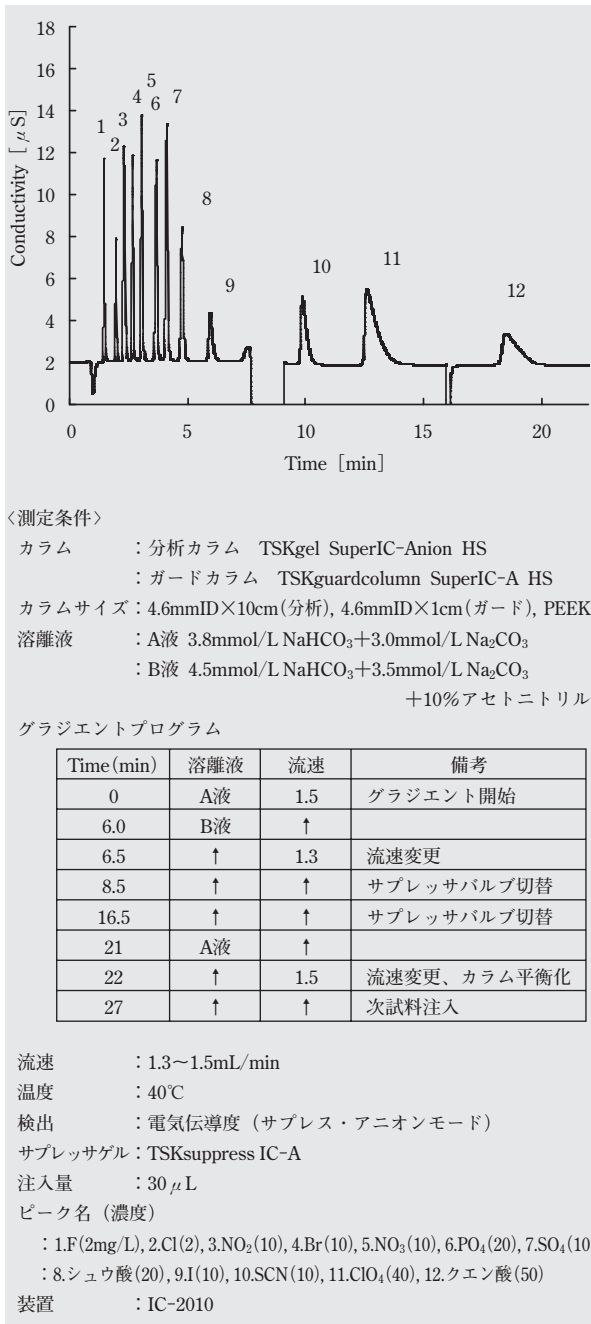


図6 グラジエント機能を利用した各種陰イオンの分析例

以内に分析することが可能であり、当社従来システムに比べて分析時間を1/3以下に短縮することができた。IC-2010には150検体に対応した大容量オートサンプラを搭載しており、従来機IC-2001のコンパクト一体

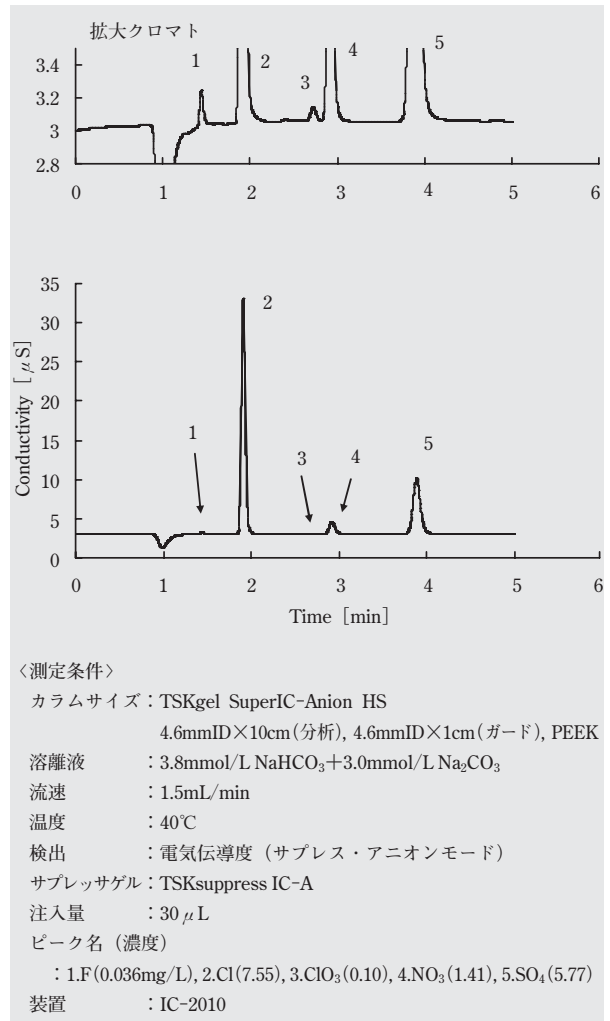


図7 水道水中のイオン分析例

型の装置設計を継承しながらもハイスループット分析に有効なシステムとした。

また、本システムでは自動検体希釈機能、グラジエント機能と併せ、専用システム制御およびデータ解析PCプログラムIC-2010 WorkStation を用いることで、幅広いイオン種に対する分析作業の操作性を飛躍的に向上させることが可能である。

従来のIC-2001と合わせて、環境分析分野をはじめとする国内外の幅広いユーザー層への当社イオンクロマトグラフのさらなる浸透が期待される。