

イオンクロマトグラフの開発とその応用

馬 場 信 行
宝 迫 敬 一
松 下 駿
多 田 芳 光

Development of Ion Chromatograph and Its Applications

Nobuyuki BABA
Keiichi HOSAKO
Susumu MATSUSHITA
Yoshimitsu TADA

Ion Chromatography is a relatively new technique which is sensitive and simple analytical method for inorganic and organic ions with a low capacity ion exchange column and conductivity detector.

The HLC-601 is equipped with a high performance column, a high sensitivity detector and data processing unit.

Through the suppressor column or tube is not employed, sensitivity is made very high by means of the new pump system, column oven and specially developed conductivity detector.

In the present paper, we describe the details of this system and its application to the analysis of some ions.

1. はじめに

有機化合物を対象とした高速液体クロマトグラフ (HPLC) の進歩は著しいものがあるが、無機イオンの分離分析は高感度で汎用性のある検出系が確立されておらず装置化が遅れている。分析イオン種別に検出器を考えると、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンについては、原子吸光分析計が汎用分析機器として定着し微量分析に役立っている。

一方、陰イオン分析では、いわゆる滴定、比色及び比濁など手分析が主流であり操作に熟練を必要とするため精度が悪くデータの信頼性は低い。過去にも、機器化への試みが色々となされてきたが今日イオン交換クロマトグラフィを利用した分析機器が汎用機種として定着しようとしている。

無機イオンのイオン交換クロマトグラフィは古くから行われていたが^{1,2)}高速化に成功したのは高田³⁾らであった。その特徴はクーロメトリック検出器の採用にあった

が、検出器の寿命が短く再現性に乏しいなどの欠点を有していた。Small⁴⁾らが開発した“イオンクロマトグラフ”は商品化するに当り、伝導度検出器を採用したが、その際の根本的なアイデアは溶離液中の電解質イオンを除く除去カラムの装備であった。

その後 Gjerde^{5,6)}らによって除去カラムを使用しない方法が発表されたが、Small らの1/10以下の感度しか得られず学究的な段階に止まっていた。

今回我々が開発したイオンクロマトグラフ HLC-601 は除去カラムを使用しない方法であるが Small らと同程度の感度を得るに至った。その理由は、高性能イオン交換ゲルとそれを充てんしたミニカラムの採用、そして無脈動定流量ポンプ、高感度伝導度検出器、カラム恒温槽の設置など、最近の HPLC 技術を駆使した結果によるものである。

イオンクロマトグラフィは、今まで各イオン別に測定されていた、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、亜硝酸、硝酸、硫酸、リン酸及び有機酸などのイオン種が $\mu\text{g/ml}$,

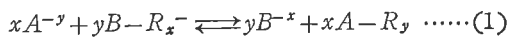
Table 1 Common ions and its application

Application	Ions										
	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	I ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
Atmospheric aerosol	●		●	●		●	●		●	●	●
Atmospheric gases	●		●	●	●	●	●			●	
Combustion products	●		●	●	●	●	●	●		●	
Volcanic gases	●		●	●		●	●				
Rain water			●	●		●	●			●	
River water		●	●			●	●		●	●	●
Pond water		●	●			●	●		●	●	●
Ocean water		●								●	
Ground water	●		●			●	●	●	●	●	●
Waste effluents	●	●		●		●	●			●	
Plating bath	●	●	●			●	●				
Boiler condensates		●	●							●	
Nuclear fuel water	●	●	●				●				
Paper mill effluents	●		●				●				
Petrochemical effluents			●			●	●			●	
Electronic device water	●	●	●	●	●	●	●		●	●	●
Pharmaceuticals	●	●	●		●		●	●	●	●	●
Soil extracts		●	●			●	●			●	
Fertilizer		●				●	●			●	●
Blood		●	●				●		●	●	●
Urine		●	●				●		●	●	●
Drinking water	●	●	●			●	●			●	
Liquor	●	●	●			●	●		●	●	●
Soft drinks		●	●			●	●		●	●	●
Food		●	●			●	●	●	●	●	●
Food additives		●	●		●	●	●	●	●	●	●

あるいは 100 μg/ml レベルで迅速に同時分析できる手法といえよう。また、試料量が 0.5~1.0 ml で前処理操作をほとんど必要とせず、6~8種のイオン種を15~20分程度で同時に分析できることから、Table 1 に示すように、上下水、河川、湖沼水、温泉水、雨水、工業用水、工場排水、大気汚染物質、土壌などの環境分析試料、食品分析、尿や血液などの生体試料分析、あるいは工場における製品管理分析などに応用が開かれんとしている。

2. イオンクロマトグラフィの原理と最適化

イオンクロマトグラフィはイオン交換反応を利用する方法であり



ここで R はイオン交換体、A と B は競争陰イオン、x と y は価数を示す。

B の A に対する選択係数 K_B^A は

$$K_B^A = \frac{[A - R_y]^x [B]^y}{[A]^x [B - R_x]^y} \dots\dots(2)$$

ここで $B - R_x$ はイオン交換体の交換容量に等しく、B は溶離液の陰イオン濃度であり、キャパシティファクタ k' を導入すると

$$K_B^A = k'^x \frac{[Eluent]^y}{[Capacity]^y} \dots\dots(3)$$

但し $k'^x = \frac{\text{固定相中の A イオンの量}}{\text{移動相中の A イオンの量}} = \frac{[A - R_y]^x}{[A]^x}$

.....(4)

また k' は A イオンの保持時間 t_R とカラム内の移動相が溶出する時間 t_0 と

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \dots\dots(5)$$

の関係にあり、 t_0 はカラム半径 r (cm)、カラムの長さ L (cm)、移動相の流速 V (cm³/sec) より

$$t_0 = \frac{\pi r^2 L}{V} \dots\dots(6)$$

となる。

よって(5)式は、

$$k' = \frac{V(t_R - t_0)}{\pi r^2 L} = \frac{A \text{イオンの真の溶出容積}(\text{cm}^3)}{\text{イオン交換体の量}(\text{cm}^3)} \dots\dots(7)$$

一定流速 (1 ml/min) では $V(t_R - t_0) = t_R - t_0 = t$ とすると(3)式は $\pi r^2 L = w$ とすると

$$K_B^A = \frac{t^x \cdot [\text{Eluent}]^y}{w^x \cdot [\text{Capacity}]^y} \dots\dots(8)$$

式(8)はイオン交換体の交換容量とカラムサイズが小さければ、溶離液の濃度を下げても分離時間が短縮出来ることを意味している。

溶離液の濃度を下げることは、後述するように電気伝導度検出器を用いる場合は必須である。

式(8)の両辺を log でとると

$$\log K_B^A w^x = x \log t' + y \log [\text{Eluent}] - y \log [\text{Capacity}] \dots\dots(9)$$

となり、イオン交換体とカラムサイズが固定されると

$$\log t' = \frac{-y}{x} \log [\text{Eluent}] - \text{Const} \dots\dots(10)$$

式(10)で、 y はサンプルイオンの価数、 x は溶離液イオンの価数なので、価数の異なる陰イオンは濃度による影響が大きいことを示している。

[1] イオン交換体とカラムサイズ

イオン交換体とカラムサイズの設計は式(8)より計算される。通常イオンクロマトグラフィでは、電気伝導度検出器を使用することから、溶離液濃度は mM オーダが好ましく、イオン交換体の交換容量は $\mu\text{eq/g}$ オーダの表層型イオン交換体が採用されていた。

一方、イオン種 A, B の分離を支配するのは、

$$R_s = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_B'}{1 + k_B'} \right) \sqrt{N} \dots\dots(11)$$

で示され、分離能 R_s を支配するのは、保持比 $\alpha =$

$\frac{k_B'}{k_A'}$ と、キャパシティ比 k_B' 理論段数 N である。

理論段数 N を向上させるパラメータとして、イオン交換体の粒径があり、交換容量が同じならば粒径の小さい全多孔性イオン交換体が有利である。

HLC-601 に装着されるイオン交換体およびカラムサイズは式(8)と(11)を配慮し設計されたもので Table 2 に示すように高理論段数が得られている。

[2] 検出に影響する因子

本法すなわち、ノンサプレッサー方式では、イオン交換クロマトグラフィで分離されたイオンは、溶離液との伝導度差で検出される。

水溶液中に存在するイオン(電解質)によって2個の電極の面積 ($A \text{ cm}^2$)、その間の距離 ($l \text{ cm}$) に溶液抵抗 (R_x) が生じる。

$$R_x = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{A} = \frac{K}{k} \dots\dots(12)$$

ここで k は、溶液の伝導度 (S/cm)、 K はセル定数であり R_x より溶液特有の k が求まる。本装置に使用した電気伝導度検出器については後で詳細に述べるが、液クロ用の検出器で測定される k (S/cm) は、

$$k = \frac{(A_s^+ + A_s^-) C_s + (A_e^+ + A_e^-) C_e}{1000} \dots\dots(13)$$

ここで A (S \cdot cm²/equiv) はイオン当量伝導度、 C_s と C_e は、溶質と溶離液イオンの濃度 (equiv/l)、 $+$ と $-$ はイオンの電荷を表す。

溶質が検出器を通る時、溶離液の陰イオンが置きかえられて生じる k の変化はあるが、全陰イオン濃度は一定である。

$$C_s + C_e = C_{t0t} \dots\dots(14)$$

バックグラウンドの陰イオンの伝導度 k' (但し、 $C_s = 0$) は、

$$k' = \frac{A_e C_{t0t}}{1000} \dots\dots(15)$$

Table 2 Materials commonly used in IC or anion chromatography

Material	Particle Shape	Capacity meq/g	Typical size range	Plates/meter for SO ₄ ²⁻	Availability
Pellicular silica	Spherical	0.09 ?	20 μm	7200	Separations group Vydac 302
Macroporous	Irregular	0.007-0.07	44-57 μm	800	Not commercial available
Latex agglomerated	Spherical	0.02-0.05	20-30 μm	6000	Dionex Corp. Anion separator
Porous silica	Spherical	0.2-0.5	5 \pm 1 μm	25000	TSK-GEL IC-520SA
Porous polymer	Spherical	0.03-0.1	9 \pm 1 μm	15000	TSK-GEL IC-620SA

溶質の陰イオンが溶出してくると、その伝導度 k'' は

$$k'' = \frac{A_e C_{tot}}{1000} + \frac{(A_s - A_e) C_s}{1000} \dots\dots(16)$$

伝導度の差 Δk は、

$$\Delta k = k'' - k' = \frac{(A_s - A_e) C_s}{1000} \dots\dots(17)$$

となり、結局、目的のイオン種を高感度に検出しようと思えばイオン当量伝導度に大きな差を生じる塩組成を選んで溶離液にすればよい。好ましい条件をまとめると

- (1) 高感度検出できる化合物を溶離液に選ぶ。
- (2) 溶離液の塩濃度はできるだけ低い方がよい。
- (3) 温度補償回路をもった検出器を使用する。
- (4) 外乱 (ポンプ脈動, ノイズなど) に影響されにくい検出器を使用する。
- (5) セル定数の小さい検出器を使用する。

[3] 溶離液組成の最適化

溶離液組成の最適化は、目的イオン種の高感度かつ迅速な分離定量にある。

高感度化を達成するには式(17)より $(A_s - A_e)$ を大きくする溶離組成にし、 S/N 比の向上から出来る限り低濃度で使うことが好ましい。

一方、迅速化を達成するには、式(10)より溶離濃度を上げなくてはならず、高感度化との妥協が必要である。この相反する条件を満足できるものとして、有機多塩基酸が挙げられる。有機多塩基酸は pH に依存して価数が変化するため、希薄溶液で溶出力を高めることや、緩衝効果を生じるため有効である。

更に、溶離液を作成するにあたり使用する“水”は必ず蒸留水を用い、ゴミや微生物の極力少ないものを使用するなどの配慮も必要である。

Table 3 に溶離液組成によるイオン種の溶出位置の関係を示す。

[4] サプレッサシステムとノンサプレッサシステム

現在商品化されているイオンクロマトグラフには、サプレッサシステムとノンサプレッサシステムがある。前者は Dionex 製と横河電機製、後者は Wescan 製と東洋曹達工業製である。両者の比較については、Dionex 社の Paul⁷⁾ らが、サプレッサシステムの種々の利点を解説したが、後に Gjerde⁸⁾ らや佐藤^{9,10)} によって反論されている。

サプレッサシステムとは、陰イオン分析において陰イオン交換カラムの直後に設置された陽イオン除去システムのこと、炭酸ナトリウム緩衝液を使用するイオンクロマトグラフィで最も効果を生じ、感度の向上がみられるが、それ以外の溶離液では威力を発揮していない。

また除去システムは別のポンプを必要とするためシステムが複雑かつ大型となるなど装置構成上の欠点と、特

Table 3 Elution of anions on TSK-GEL IC-620SA with different eluents^{a)}

Ion	Elution time, min		
	Phthalate 1 mM pH 4.5	Phthalate 1 mM pH 6.5	Phthalate 0.6 mM pH 9.0
F ⁻	2.0		1.4
PO ₄ ³⁻	2.0		7.0 ^{b)}
CO ₃ ²⁻	15.5		1.6 ^{b)}
IO ₃ ⁻	1.9		
BrO ₃ ⁻	2.8		
Cl ⁻	3.0	2.2	1.8
NO ₂ ⁻	3.9	2.8	2.8
Br ⁻	4.8	3.6	3.6
NO ₃ ⁻	6.1	4.2	4.6
SO ₄ ²⁻	29.0	6.8	8.8
I ⁻		11.0	13.0
S ₂ O ₃ ²⁻		12.0	18.0
CrO ₄ ²⁻		11.6	18.0
SCN ⁻		18.0	28.4
SeO ₄ ²⁻		7.4	10.6
BF ₄ ⁻		8.0	9.4
MoO ₄ ²⁻		13.7	16.6
WO ₄ ²⁻		12.8	16.2
ClO ₃ ⁻		4.0	4.4
ClO ₄ ⁻		28.0	30.0
CNO ⁻		3.4	3.6
SO ₃ ²⁻			7.2
N ₃ ⁻		4.6	

a) Separating column: 4 mm × 50 mm “TSK-GEL IC-620SA” Flow rate: 1.0 ml/min

b) Negative peak

定イオン種の消失や全イオン種の漏洩問題などがあり、再現性のうえからも問題が指摘されている。

3. HLC-601装置の構成と動作原理の概要

2-[4]でも述べたようにイオンクロマトグラフの装置構成は大きく2つに別けられる。1つは Fig. 1-a に示すように、分離カラムの後に溶液液中の電解質イオンを除くバックグラウンド除去部 (サプレッサ) をおいて、酸又は塩基性の溶離液を水又は低伝導度のものに交換する方式であり、他の1つは Fig. 1-b に示す様にサプレッサを用いない通常の HPLC と同様な構成のものである。

サプレッサを用いる方法の最大の利点は、バックグラウンドが低く、目的イオンを高感度に検出できることにあるが、反面カラムや膜の再生に手間がかかる、NO₂⁻の消失原因となる、除去カラムでは経時変化と共に F⁻, Cl⁻

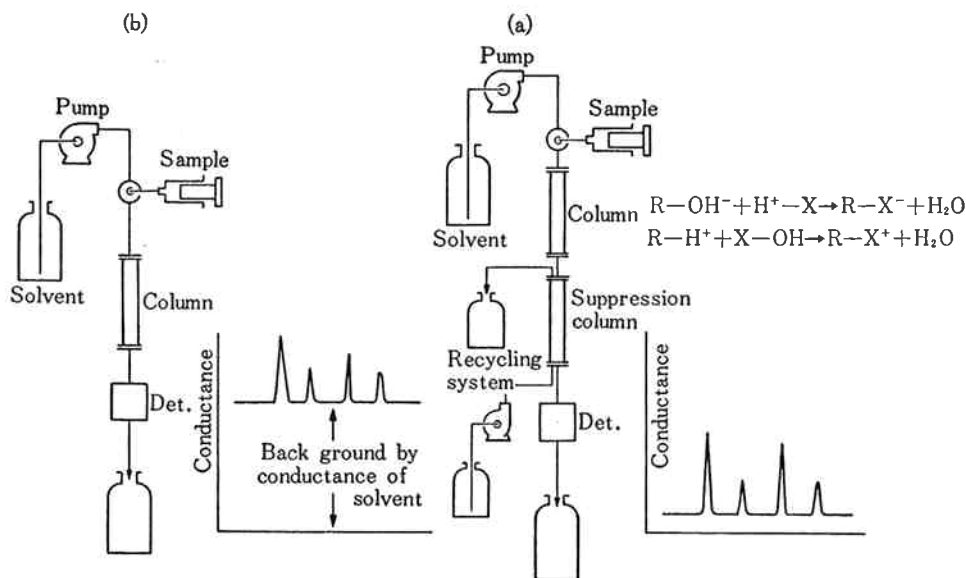


Fig. 1 Ion chromatograph by electric conductivity meter

NO₂⁻, Br⁻ などのピーク高さが変動する、膜については、全イオン種の漏失が認められる、あるいは脱イオン器具を用いても溶離液に使用している炭酸ディップの影響は避けられない、など不利な点も多い。

今回我々が開発したシステムは、サプレッサを用いない方式であるが、信号/雑音 (S/N) 比を改善するための手段として、マイコンによって制御される無脈動定流量ポンプ、5極法による高感度電気伝導度検出器、高精度なカラム恒温槽の設置を行い、サプレス方式と同程度の感度を得るに至った。

HLC-601 装置の主要部分は、定流量ポンプ、ラインフィルタ、アキュムレータ、試料注入部からなる送液系、分析カラムや前処理用カラムを収納し、かつ検出器のフローセル部を内蔵したオープン槽、カラムによって分離されたイオン種を検出する電気伝導度検出器、得られたクロマトグラムからイオン種の同定と定量を行うデータ処理部などである。

Fig. 2 に装置の外観を、Fig. 3 に流路系統図を示す。

[1] 溶離液イオンによるバックグラウンド中のサンプルのイオン測定について

ノンサプレス方式の基本となるバックグラウンド中でのサンプルイオンの測定は下記の様に考えることが出来る。

イオン交換基に対して溶離液のみが存在している場合の溶離液のイオン解離量を (E) とし、サンプルが混在した場合のそれを (E') とすると、

$$E = C_e \cdot I_e \quad \dots\dots (18)$$

$$E' = (C_e - C_s \cdot I_s) I_e + C_s \cdot I_s \quad \dots\dots (19)$$

ここで C_e, C_s は溶離液およびサンプルの濃度であり

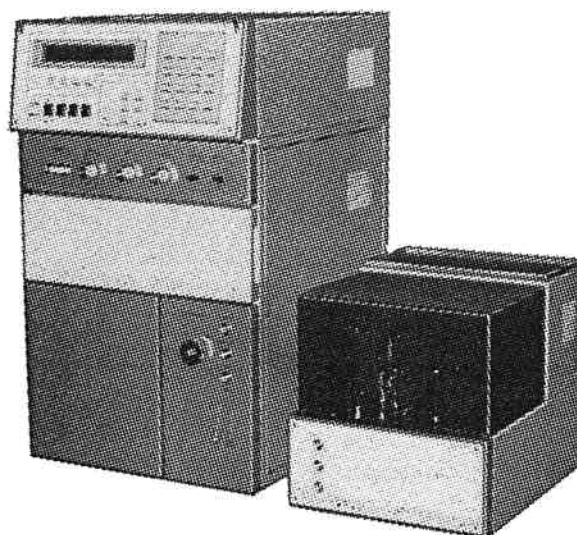


Fig. 2 Appearance of HLC-601 ionchromatograph

I_e, I_s は、それぞれの解離係数である。

上式に、それぞれのイオン当量伝導度を代入し伝導度を求めると、

$$G_B = (\lambda_e^+ + \lambda_e^-) C_e \cdot I_e \quad \dots\dots (20)$$

$$G = (\lambda_e^+ + \lambda_e^-) C_e \cdot I_e - (\lambda_e^+ + \lambda_e^-) C_e \cdot I_s \cdot I_e + (\lambda_e^+ + \lambda_s^-) C_s \cdot I_s \quad \dots\dots (21)$$

ここで G_B は溶離液の伝導度、G は混在物の伝導度であり、λ_e⁺, λ_e⁻, λ_s⁻ はそれぞれ溶離液及びサンプルの陽、陰イオンの当量伝導度である。サンプルのみの伝導度を G_s とすれば、

$$G_s = G - G_B \quad \dots\dots (22)$$

$$G_s = C_s \cdot I_s \{ (\lambda_e^+ + \lambda_s^-) - (\lambda_e^+ + \lambda_e^-) I_e \} \quad \dots\dots (23)$$

ここで λ は定数であり、解離係数も pH が一定であ

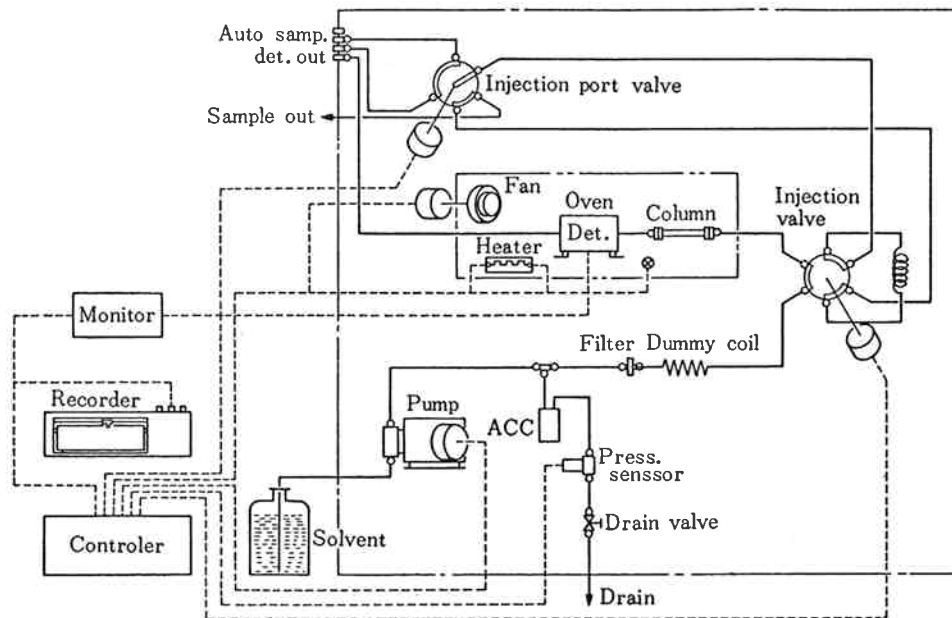


Fig. 3 Flow diagram of HLC-601

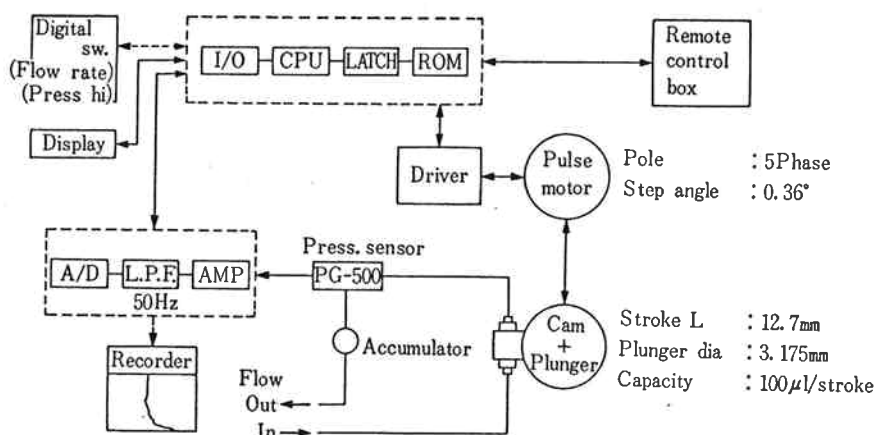


Fig. 4 Block diagram of computer controlled Pump

れば定数となり得る。従ってこれらを定数 $\Delta\lambda$ 、及び I と置けば

$$G_s = C_s \cdot I \cdot \Delta\lambda = K \cdot C_s \quad \dots\dots (24)$$

となり得られたサンプルの伝導度、すなわちピーク高さはサンプルの濃度に比例する。又、そのピーク高さの見かけ上の感度は選択係数及び理論段数を考慮しない場合、溶離液とサンプルの当量伝導度の差 ($\Delta\lambda$) や解離係数 (I) にも依存する。但し実際の感度は S/N で決定されるべき性格なので、その場合のノイズの増減により、必ずしも理論値と一致するものではない。ノンサプレッサ方式で通常用いられる溶離液のバックグラウンド伝導度は Gjerde⁹⁾ らにより詳細に報告されており、ノンサプレッサ方式でも、溶離液を選択し、更にシステム全体の S/N を改善すれば、サプレッサ方式と同程度の感度を得ることは可能となる。

〔2〕 送液系

送液系を設計するにあたり留意した点は、検出器のプロセッサが脈動の影響でノイズを増加することのない様ポンプには脈動の極めて小さいものを開発する、ピークの保持時間を基準にした同定プログラムのため、定流量性の良いものを開発する、接液部の材質は耐蝕性に優れ、メタルフリーの系とするため可能な限り樹脂化する、などであった。

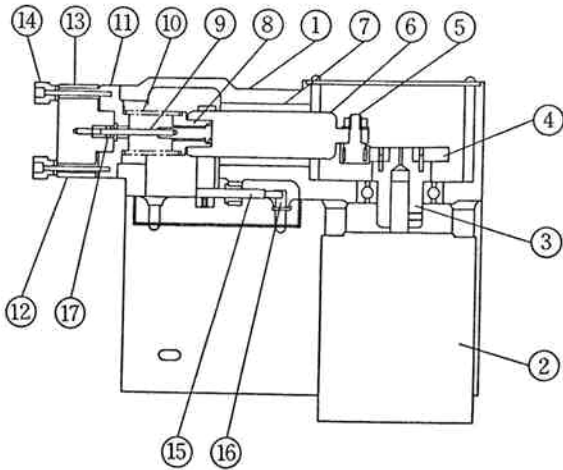
以上送液系の主要構成部品について述べる。

(1) 送液ポンプ

送液ポンプには、マイクロコンピュータにより制御される無脈動定流量ポンプ (Computer Controlled Pump = CCP) を新たに開発した。CCP は単なるクイックリターン方式のレシプロポンプではなく、吸引、吐出各工程におけるプランジャーの動きをマイコンで制御する方

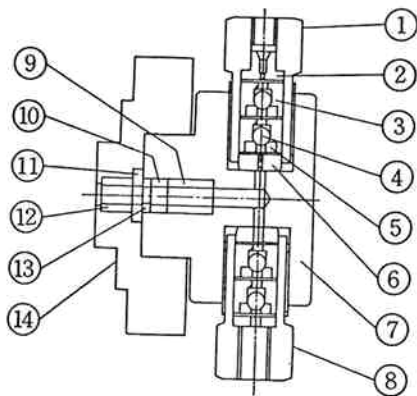
式のため、脈動が極めて小さい、圧縮率補正により実流量と設定流量の誤差が少ない、パルスモータとフィードバック制御により定流量性に優れている、などの特長を有している。Fig. 4 にポンプの構成を Fig. 5 に構造を Fig. 6 にリキッドエンドの断面図を示す。

CCP の動作は、シングルプランジャ往復動ポンプと



- | | |
|--------------------|------------------|
| 1. Pump frame | 10. Spring |
| 2. Motor | 11. Sealed cap |
| 3. Coupling | 12. Liquid end |
| 4. Cam | 13. Bolt |
| 5. Cam follower | 14. Nut |
| 6. Cross head | 15. Guide |
| 7. Bearing | 16. Photo sensor |
| 8. Plunger support | 17. Plunger seal |
| 9. Plunger | |

Fig. 5 Structure of computer controlled pump



- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Check ball cartridge (exhaust) | 8. Check ball cartridge (suction) |
| 2. Guide B | 9. Plunger bushing A |
| 3. Ball stopper | 10. Plunger seal |
| 4. Ball | 11. Backup plate |
| 5. Valve seat | 12. Plunger bushing B |
| 6. Spacer | 13. Backup ring |
| 7. Liquid end | 14. Saealed cap |

Fig. 6 Sectional diagram of liquid end

基本的には同じであるが、送液ポンプとしての性能を向上させるための手段として、プランジャは常にフルストローク駆動し、流量設定はモータの回転数を制御する方式としたことである。すなわち吐出工程 (270°分) 中は平坦な吐出圧力を得、吸引工程 (90°) 中はモータの回転を早め、約 0.1 秒という短時間に吸引を行わせる様にしたものである。この様に吸引時間を極限まで小さくすることにより、脈動は大幅に低減し、かつ吸引、吐出工程の切替わり時に発生する圧力変動は非常に高い周波数成分からなるため簡単で小容量のアクキュレータにより効果的に除去することが可能である。CCP の動作プログラムを Fig. 7 に、実動作を Fig. 8 に示す。Fig. 8 において(A)は等速度回転を行い吸引最適位置を見つける領域でこれによって機械的な調整を不要にしている。(B)は圧縮率補正を行う領域で、圧力モニタからの信号により、パルスモータの回転数を制御する領域、(C)は、高速吸引動作において、吸引から吐出工程へ移行する際のポンプチェック弁などによる動作遅れを補償すると共に、圧力モニタからのフィードバック制御により脈動が最も小さくなる様自動的に補正する領域、(B)が補正終了後の定常運転領域を示した。

この様に CCP は自己学習機能による無脈動最適化をマイコンで行うため、シングルプランジャでありながら市販の2/3連ポンプに比敵する無脈動送液が可能である。

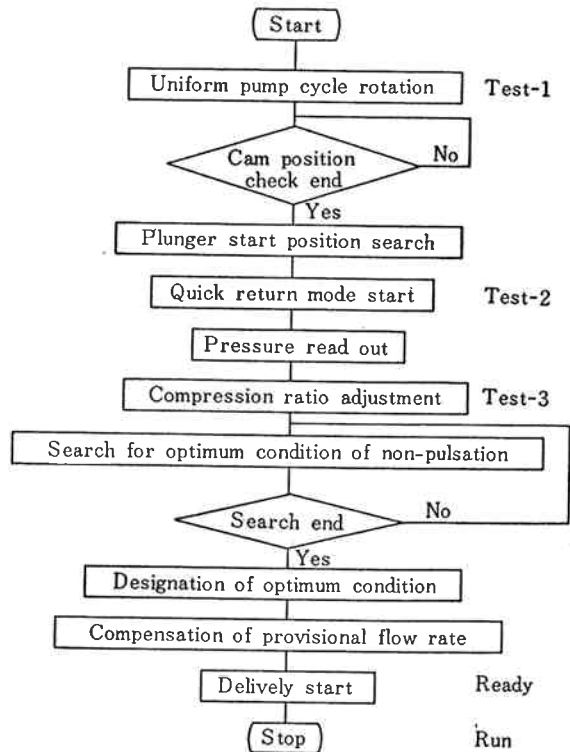


Fig. 7 Flow control diagram of Computer Controlled pump

以下 CCP によって得られた性能の一部を紹介する。

1) 脈動除去

キャリア液にメタノール, クロロホルム, THF,

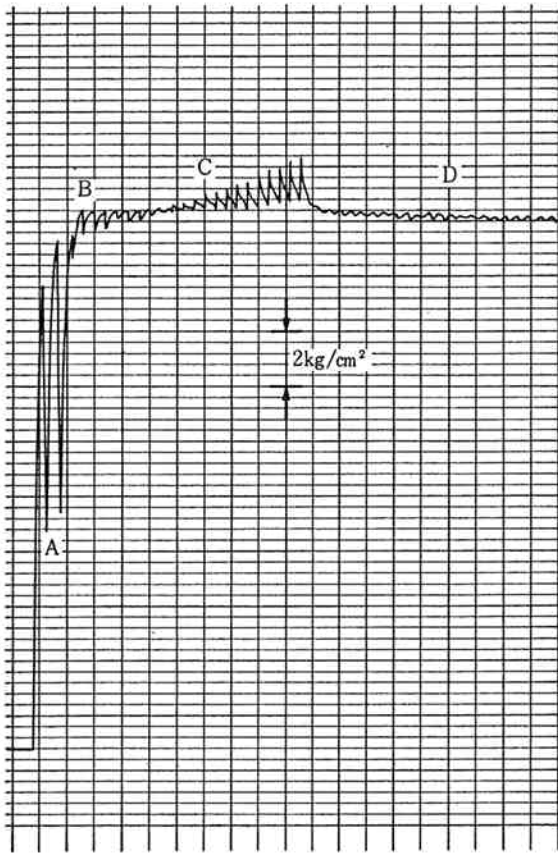


Fig. 8 Pressure movements of CCP

MeOH/H₂O=50/50 の4種類の異なった液を用い、流量、圧力がそれぞれ、異なる状況で使用した。この結果、いずれの場合も、圧力/流量>30の領域において脈動率2%以下と極めて良好な結果を示した。Fig. 9 に得られた結果を示す。

2) 圧縮率補正

キャリア液としてメタノール, 水を用い設定流量毎に圧力を変化させた時の吐出流量をメスシリンダを用いて測定した。Fig. 10 は、それぞれ5回の測定平均値をプロットしたものである。圧縮率補正のない場合は、高圧領域での吐出量低下が顕著であるが、圧縮率補正プログラム実施後は、5 ml/min 以下の領域では2%以内と良

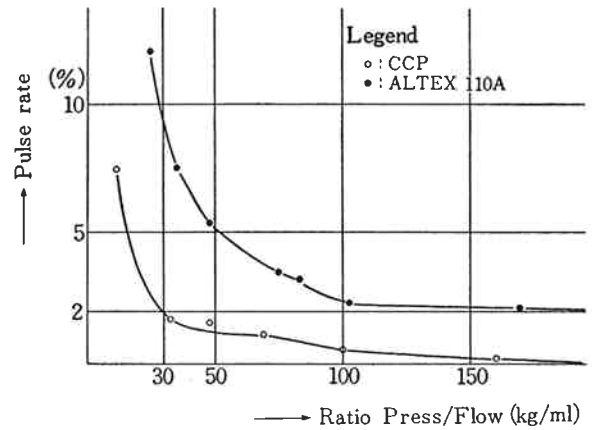


Fig. 9 Compared data of pulsation of CCP with ALTEX 110A pump

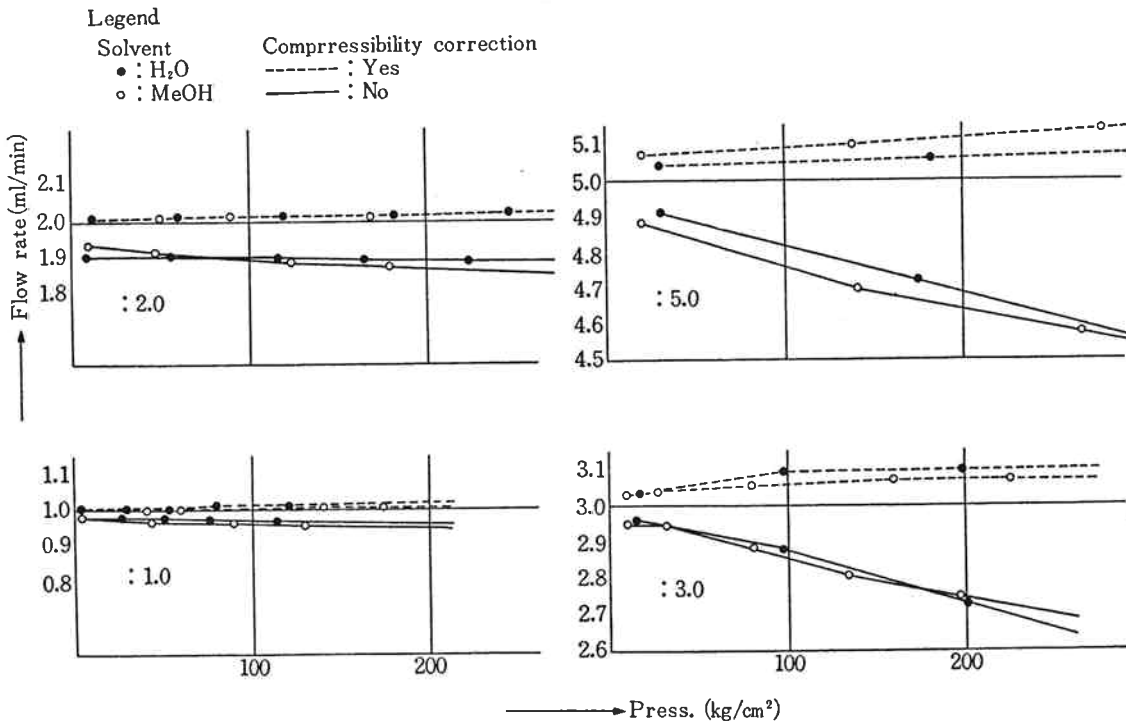


Fig. 10 Effect of compressibility correction

好な結果を示している。

3) 流量安定性

キャリヤ液に THF を用い、アセトン 1% 溶液の保持時間を測定することによって安定性を調べた。測定に用いたカラムは TSK-GEL G2000 H8, 7.5 mmid×60 cm×2本 であり、ピークの検出は TSK 示差屈折計 RI-8 を用いた。試料は 1 時間毎に注入し、15 回の測定結果より標準偏差と変動係数を求めた。この結果、標準偏差は 0.288, 変動係数 0.16% と極めて良好な結果を得た。この値は現在市販されているどの種のポンプよりも優れており、ピークの保持時間による同定作業が正確に行い得ることを実証している。

4) 接液材質

とくにカチオン分析時に問題となる F^{n+} の影響を排除し、耐蝕性を向上させる目的から、ポンプヘッドには Kel-F, チェック弁にルビー, ポリイミド, プランジヤにはサファイヤ, シール材には PTFE を用いた。

また送液系の配管材はすべて PTFE チューブを用いた。送液ポンプの耐圧は、配管材との関係で 70 kg/cm^2 で上限リミッタが動作する様設計した。

(2) 試料注入バルブ

HPLC で通常用いられていて 6 方電動バルブを用いた。メタルフリーの系とするため、ステンレス製のバルブガイドに PTFE 材を嵌合したのち必要部分を加工した。

試料ループは容量 $100 \mu\text{l}$ のものを標準で取付けているが、必要に応じ $20 \mu\text{l}$ ~ 1 ml までのループが PTFE チューブで容易に製作、交換出来る形とした。

(3) インジェクションポートバルブ

HLC-601 はルーチン分析に最適なシステムで、通常はオートサンプラが接続される。しかしオートサンプラを用いず手動注入も可能な様に切替えバルブを新たに設けたのが、このポートバルブである。

手動注入時はバルブセンタよりルアーアダプタを経て注射器により前述のサンプルバルブのループ中へ試料をチャージすることが出来る。このバルブの材質と構造はサンプルバルブと同じく PTFE を嵌合後加工したメタルフリーとなっている。

(4) 圧力検出器

ストレンゲージタイプの圧力検出器を用いた。圧力検出端の材質はステンレス製であるため、キャリヤ液が常時通過しない様流路系を工夫し使用した。

(5) アキュムレータ

CCP ポンプは無脈動化がマイコンによって制御されるため脈動は大幅に改善されているが、高い周波数の圧力変動を除去するため小容量のヘリカル型アキュムレー

タを製作し使用した。当初樹脂製のものを検討したが耐久性に乏しく止むを得ずステンレス製とし、圧力検出器と同じくキャリヤ液が常時通過しない様にして使用した。

(6) ラインフィルタ

溶離液中のゴミ、微生物の除去、あるいはポンププランジヤシール材からのカスなどによる配管のつまりやカラムの劣化を防止する目的で用いた。フィルタはテフロン製のサポートスクリーンに孔径 $0.45\sim 1.5 \mu$ のフロロポアフィルタが取付けられる構造とし、交換が容易に行える様なフィルタホルダを製作した。

(7) カラム

実験当初は、通常の HPLC 用カラムと同じ構造の、内径 $4.6 \text{ mm}\phi$, 長さ 10 cm のものを用いたが、装置全体のメタルフリー化にともないカラムも樹脂化した。

樹脂製カラムにおいて配慮した点はカラム充てんの際の圧力に充分耐える高耐圧製で、かつ内面の加工精度を向上し高理論段数が得られる様配慮した。現在使用中のカラムは材質 PTFE で内径 4.0 及び $4.6 \text{ mm}\phi$, 長さ 50 mm , カラムエンドフィルタはテフロン製、孔径 5μ で接続はフレアフィットアダプタによって行うものである。

充てん剤は Table 2 に示したごとく porous silica 系の充てん剤 (510, 520) と porous polymer 系の充てん剤 (610, 620) で、いずれの場合も湿式加圧充てん法によって充てんした。

[3] カラム恒温槽

電気伝導度は温度によって変化し、その割合は $\pm 2\%/^{\circ}\text{C}$ である。従って周囲温度が変化すると検出器の応答も変化しベースラインがドリフトすることになる。また一方では分析に用いるイオン交換カラムも温度変化により、その保持容量が微妙に変化するため再現性の良いクロマトグラムを得るためには恒温槽に設置することが望ましい。

この様な理由から HLC-601 では、カラムと検出器のフローセル部を収容できる熱風循環方式のカラム恒温槽を採用した。カラム恒温槽の温度設定及び運転は制御部内のマイクロコンピュータにより、最少時間 50 msec の時分割比例制御方式で制御され、周期 $1\sim 10 \text{ sec}$, 比例帯 $1\sim 10^{\circ}\text{C}$ を可変出来る様、マイクロコンピュータに DATA 2, DATA 1 として登録した。Fig. 11 に温調プログラムのフローチャートを示す。オープン槽内に設置された半導体温度センサーの出力は 12 bit の A/D コンバータで cpu に取り込まれ、1 digit の変化が 0.025°C の変化として制御信号に用いられている。

本恒温槽の温調精度を測定したところ $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内