

Technical Report

高性能サプレッサ ICDS-40A を搭載した陰イオンクロマトグラフ HIC-ESP

Anion chromatography system HIC-ESP with the high-performance suppressor ICDS-40A

坂本 勝正¹、藤原 理悟¹、寺田 英敏¹、田中 宏¹

Abstract:

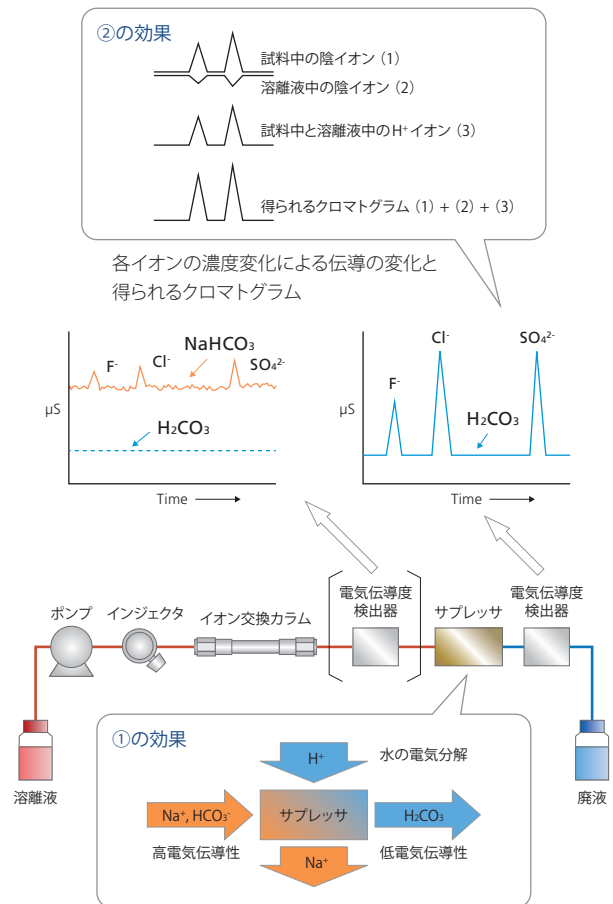
イオンクロマトグラフィーでは、検出時のバックグラウンドレベルとノイズ低下の目的でサプレッサ法が広く使用されています。新開発の陰イオン分析用電気透析式サプレッサ ICDS™-40A は、①折り返し構造を有する膜透析形の採用で内部容量を低減しピーク拡散を抑制、②連続再生方式で分析サイクル時間を低減、③再生液不要の電気透析式再生でシンプルなシステム構成を実現しています。また ICDS-40A を搭載した陰イオンクロマトグラフ HIC-ESP は、スリムオープン採用で設置幅を 40% 低減し、ラボスペースの有効活用に貢献します。本テクニカルレポートでは、ICDS-40A の原理と特長、および HIC-ESP について紹介します。

Keywords: ICDS-40A、HIC-ESP、サプレッサ法、電気透析式、膜透析形

1. サプレッサ法の原理

イオンクロマトグラフィーは一般的にイオン交換モードによる分離と電気伝導度検出法を組み合わせ、試料中のイオンを分析する方法ですが、移動相中のイオンが検出の妨害となることがあります。サプレッサはカラム分離後の溶出液中のバックグラウンドイオンを電気的あるいは化学的に電気伝導度の低いイオンに置換するデバイスです。電気伝導度を低くすることで、ベースラインノイズが改善します。陰イオン分析では、試料中の陽イオンを当量電気伝導の大きい水素イオンに交換するため感度も良くなります。

Fig. 1 に示す例では、溶離液に炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO₃) を用いる場合を示しています。検出器の手前でサプレッサにより溶離液中のナトリウムイオンを水素イオンに置換することで、溶離液は電導度の大きい炭酸水素ナトリウムから弱酸の炭酸水 (H₂CO₃) に組成が変化し、バックグラウンドの電気伝導度が低下してベースラインノイズが低減します。一方、試料中の陰イオンの対イオンがナトリウムイオンから水素イオンに置換されることにより、炭酸の解離平衡状態が水素イオンを生成する方向にシフトします (Fig. 1 の溶離液中 H⁺ クロマトグラムを参照)。水素イオンはナトリウムイオンより当量電気伝導度が大きいいため、ピーク強度が増大します。



【サプレッサの効果】

- ① 検出器の手前でナトリウムイオンを除去することで、溶離液は炭酸水に組成が変化し、電気伝導度が低くなる。
- ② 水素イオンは他のイオンより当量電気伝導度が大きいいため、ピークレスポンスが増大する。

Fig. 1 サプレッサ法

2. サプレッサの種類

サプレッサには、主に充填剤を用いるカラム除去形と膜透析形があります。

2-1. カラム除去形サプレッサ

カラム除去形（カートリッジタイプ等）は、イオン交換樹脂をカラム状に充填し、溶離液の対イオンをイオン交換基で捕捉することによってバックグラウンドの電気伝導度を低減します。分析と再生が別プロセスで行われるため、再生に起因するノイズの発生がなく、低ノイズでの運用が可能になります。

ただし、イオン交換基が飽和するとイオン除去ができなくなるため、分析を止めて捕捉したイオンを除去する「再生」が必要となります。分析の効率化のため、複数のサプレッサを切り替えて分析と再生を平行して行うことも可能ですが、システムが複雑になります（Fig.2参照）。なお、カラム除去形の再生処理は、水の電気分解を利用し電氣的に行う方法と、再生液で化学的に行う方法があります。

2-2. 膜透過形サプレッサ

膜透析形サプレッサは、イオン交換膜によって隔てられた二つの流路の一方に溶離液を通過させ、他方に再生液を送り、溶離液中のイオンを、化学的に、あるいは電気透析によって、再生液側の流路に透析して除去します。

膜透析形サプレッサは、イオン除去と再生を同時に行うため、カラム除去形のようにイオン交換基の飽和により分析を止める必要がなく、切り替えにともなうベースラインドリフトもないため、長時間の分析でも安定なベースラインのもと測定を行うことが可能です。この特長のため、公定法分析など一般分析では膜透析形が使用されています。

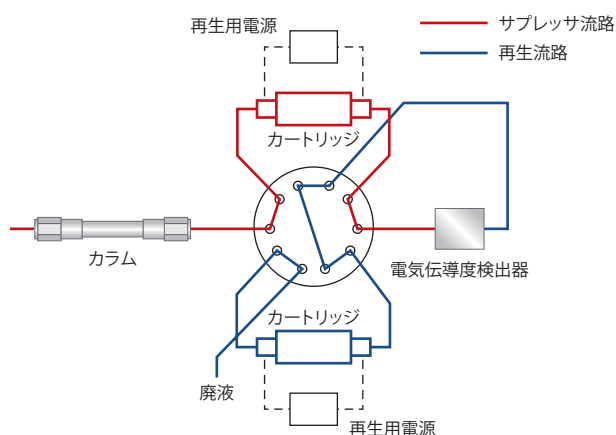


Fig. 2 カラム除去形（電氣的カラム再生）の例
この例では、2つのサプレッサカートリッジを交互に切り替え、一方（赤色）が分析中に、他方（青色）を電氣的に再生する。

3. ICDS-40Aの特長とサプレッサ動作

新開発の陰イオン分析用サプレッサICDS-40Aは、連続的な透析を行うことができる膜透析形を用いたサプレッサです。溶離液中の陽イオンを効率良く透析して低ノイズ化を図るために、内部の溶離液流路を折り返し構造にした電気透析式を採用しています（特許出願中）。低内部容量でありながら高い透析効率で、安定した電気透析が可能です（Fig. 3）。

ICDS-40Aの電極間に直流電圧を印加すると、水が電気分解し、陽極では水素イオン ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$) が、陰極では水酸化物イオン ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) が生成します。

- 電解的に発生した陽極の水素イオンは、印加電圧により溶離液に含まれる陽イオン（ナトリウムイオン）と共に陰極に向かって移動します。
- 水素イオンは、陽イオンのみを通過させる陽イオン交換膜を通過し、溶離液流路へ浸透した結果、溶離液中の陽イオンが溶離液流路から陽イオン交換膜を通じて排出され、陰極側に向かって移動します（透析）。本サプレッサでは流路が折り返し構造になっており、溶離液流路内で2回の透析が行われます。
- 陰極側に排出された陽イオンは、電解的に生成された水酸化物イオンと結合して、水または塩を形成してサプレッサから排出されます。

また、検出器から排出された液を再生液として再利用することで、再生液不要のシンプルなシステム構成を実現しています。

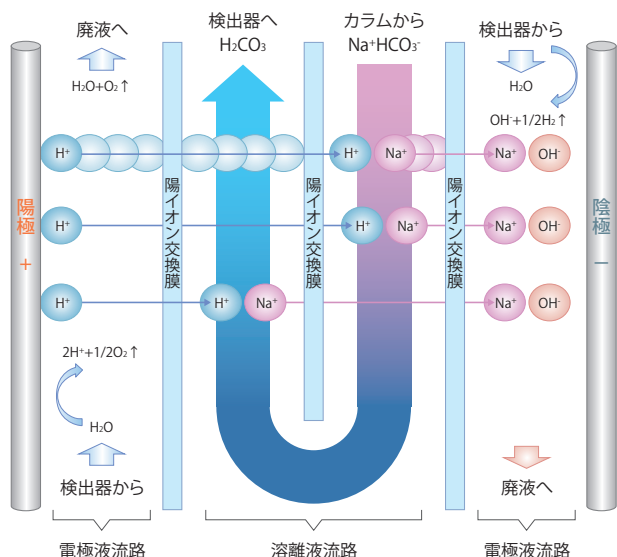


Fig. 3 ICDS-40Aの構造とサプレッサ動作

4. ICDS-40Aのピーク拡散抑制効果

ICDS-40Aは、サプレッサ内でのピーク拡散を低減するだけでなく、試料中の水によるベースライン変動（ウォーターディップ）の影響を排除して、信頼性の高い陰イオンを分析を実現します（Fig. 4）。

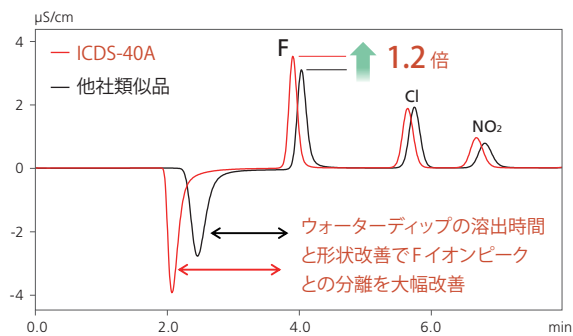
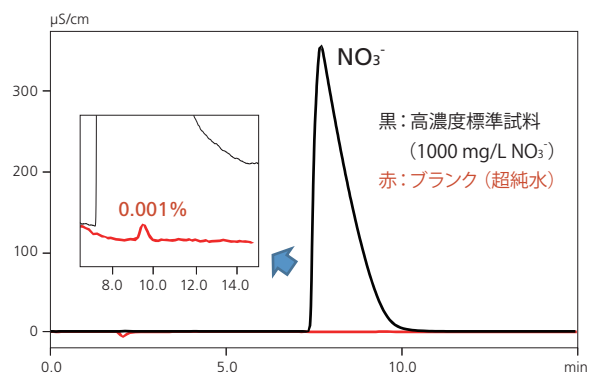


Fig. 4 サプレッサの違いによる陰イオン標準品のクロマトグラム比較

5. 高性能かつ省スペース設計のHIC-ESP

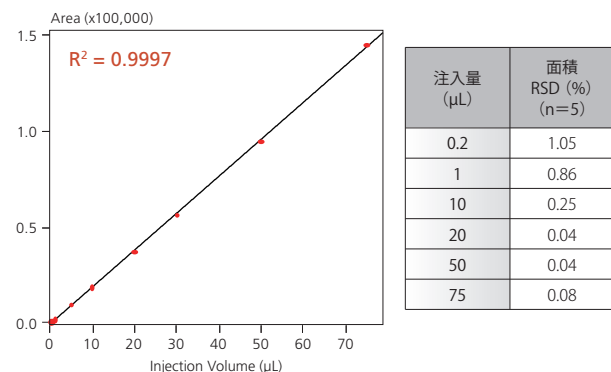
ICDS-40Aを搭載した陰イオンクロマトグラフ「HIC-ESP」は、性能に定評のあるHPLCのモジュールを採用しています。優れた送液性能、試料注入精度、注入再現性、低キャリアオーバー性能、オープンの温調精度を有し、分析の信頼性を向上させます。またスリムオープンの採用で僅か420 mm幅の設置面積を実現しました。

低キャリアオーバー性能



* 1000 mg/Lの NO_3^- 標準溶液注入後、ブランク（超純水）を注入

注入量正確さと再現性



* 10 mg/L Br 標準溶液を注入量を変更して分析

Fig. 5 低キャリアオーバー性能および注入正確さと再現性

6. 結論

- ICDS-40A サプレッサは、低内部容量でありながら高い透析効率で連続的な透析を可能にします。
- ICDS-40Aを搭載した陰イオンクロマトグラフ「HIC-ESP」は、性能に定評のあるHPLCのモジュールを採用することで分析の信頼性を向上させています。

ICDSiは、株式会社島津製作所の商標です。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <https://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原作者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行：2020年1月
© Shimadzu Corporation, 2020