

キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステムによる 微量成分の定量

日本ダイオネクス株式会社

キーワード

キャピラリーイオンクロマトグラフィー / 微量分析 / 濃縮

はじめに

イオンクロマトグラフィーにおいて、 $\mu\text{g/L}$ および ng/L オーダーの微量成分を定量する場合、注入量を増やして測定感度を上げる必要があります。4 - 5 mm内径のスタンダードボアカラムを用いる場合は、数百 μL ~ 1 mLの試料を直接注入することで $\mu\text{g/L}$ オーダーの定量が可能です。さらに低濃度の定量が必要な場合は、試料中のイオン成分を濃縮カラムに1 ~ 数十mL濃縮する方法を用います (TECHNICAL REVIEW TR019KW-0107参照)。微量分析において、0.25 - 0.5 mm内径のキャピラリーカラムを用いる条件では大きなメリットが2つあります。1つめは濃縮量を低減できることです。キャピラリー条件では注入量が同じ場合、質量感度がスタンダードボア条件の100倍になります (キャピラリーイオンクロマトグラフィーの概要についてはApplication Note IC 13001を参照)。これは濃縮分析の場合も同様です。つまり、従来の1/100の濃縮量で同じ感度が得られるということです。2つめは、濃縮量の低減により濃縮時間 (分析時間) を短縮できることです。さらに、濃縮時間の短縮により試料の経時変化やコンタミネーションを抑えることもできます。このアプリケーションノートでは、キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステム Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+ HPICを用いた微量成分の測定についてご紹介します。

システム流路

システムに常に新鮮な超純水を供給できるよう、ICW-3000インライン超純水製造装置をポンプに接続します。送液された超純水により溶離液ジェネレータカートリッジ (EGC) で溶離液が自動調製されます。試料はDionex AS-AP Autosamplerにセットされ、ループまたは濃縮カラムに注入された後、カラムに送られ、サブレッサーを経て電気伝導度検出器で検出されます。

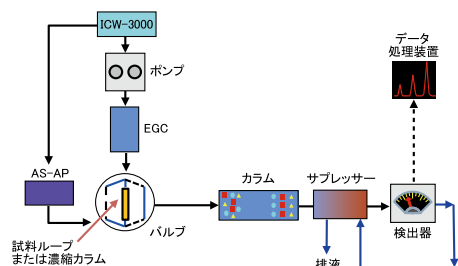


図1: キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステム流路図

試料ループまたは濃縮カラムの取り付け

キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステムでは、デッドボリューム低減のために最短流路で配管が可能なICキューブを使用します。ICキューブに組み込まれた6方インジェクションバルブに試料ループまたは濃縮カラムを取り付けます (図2)。

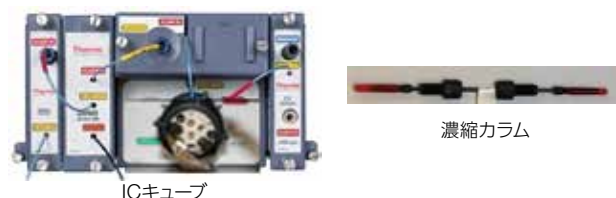
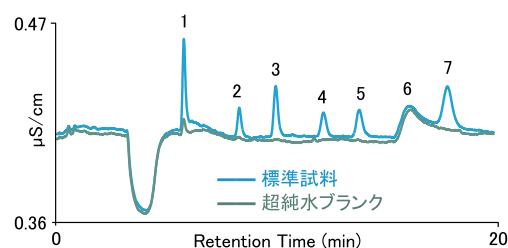


図2: ICキューブと濃縮カラム

ループ分析

図3は、キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステムにおいて、 $\mu\text{g/L}$ オーダーの標準試料を10 μL 注入した例です。キャピラリー条件の試料注入量10 μL はスタンダードボア条件の1 mLに相当します。少ない試料量でも $\mu\text{g/L}$ オーダーの定量ができることがわかります。

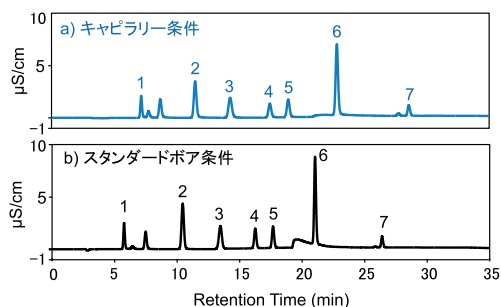


装置	Dionex ICS-5000+ HPIC Dionex AS-AP	ピーク	($\mu\text{g/L}$)
カラム	Dionex IonPac AG19/AS19 (内径 0.4 mm)	1. F^-	0.2
溶離液	20 mmol/L KOH (溶離液ジェネレータ使用)	2. Cl^-	0.3
流量	0.01 mL/min	3. NO_2^-	1.0
注入量	10 μL	4. Br^-	1.0
検出	電気伝導度 (サブレッサー使用)	5. NO_3^-	1.0
		6. CO_3^{2-}	-
		7. SO_4^{2-}	1.0

図3: $\mu\text{g/L}$ オーダーの標準試料 (10 μL 注入)

濃縮分析の比較

図4はキャピラリー条件とスタンダードボア条件での濃縮分析の比較です。濃縮量は1:100ですが同等の感度を得ることができました。また、濃縮時間もスタンダードボア条件で50分であったのに対してキャピラリー条件では5分と、1分析あたりの時間を大幅に短縮することができました。



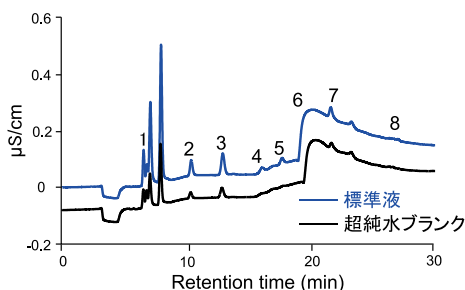
カラム	a) Dionex IonPac AG19/AS19 (内径0.4 mm)	ピーク (µg/L)
溶離液	10 - 50 mmol/L KOHグラジエント (溶離液ジェネレータ使用)	1. F ⁻ 0.2
流量	a) 0.01 mL/min, b) 1.0 mL/min	2. Cl ⁻ 1.0
濃縮量*	a) 1 mL (0.2 mL/min x 5 min) 濃縮カラム Dionex IonSwift MAC-100	3. NO ₂ ⁻ 1.0
	b) 100 mL (2 mL/min x 50 min) 濃縮カラム Dionex IonPac UTAC-LP2	4. Br ⁻ 1.0
検出器	電気伝導度 (サプレッサー使用)	5. NO ₃ ⁻ 1.0
		6. SO ₄ ²⁻ 2.0
		7. PO ₄ ³⁻ 1.0

*濃縮カラムに適した濃縮流量を選択しています

図4: キャピラリーとスタンダードボア条件における濃縮分析の比較

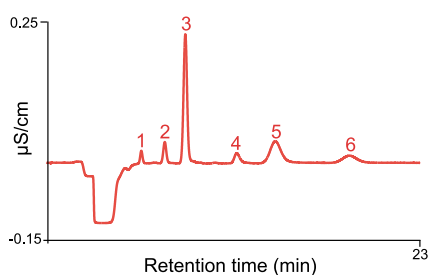
ng/Lオーダーの濃縮分析

図5および6はそれぞれ、ng/L (ppt)オーダーの陰イオンと陽イオンのクロマトグラムです。この条件における定量下限値は1 ~ 10 ng/Lです。このオーダーになると、通常の分析室ではコンタミネーションの影響を受けやすくなります。例えば陰イオン分析ではフッ化物イオンの後に酢酸やギ酸のピークが、また陽イオン分析でもアンモニウムイオンのピークがブランクから検出することがあります。微量のイオンを定量するためには、使用する水や器具だけでなく、実験室環境や設備も大きく影響するので最適化が必要です。



カラム	Dionex IonPac AG19/AS19 (内径0.4 mm)	ピーク (ng/L)
溶離液	10 - 50 mmol/L KOHグラジエント (溶離液ジェネレータ使用)	1. F ⁻ 8
流量	0.01 mL/min	2. Cl ⁻ 16
濃縮量	1 mL 濃縮カラム Dionex IonSwift MAC-100	3. NO ₂ ⁻ 16
検出	電気伝導度 (サプレッサー使用)	4. Br ⁻ 16
		5. NO ₃ ⁻ 16
		6. CO ₃ ²⁻ -
		7. SO ₄ ²⁻ 16
		8. PO ₄ ³⁻ 16

図5: ng/Lオーダーの陰イオン濃縮



カラム	Dionex IonPac CS16 (内径0.5 mm)	ピーク (ng/L)
溶離液	30 mmol/L メタンスルホン酸 (溶離液ジェネレータ使用)	1. Li ⁺ 17
流量	0.01 mL/min	2. Na ⁺ 67
濃縮量	100 µL 濃縮カラム Dionex IonSwift MCC-100	3. NH ₄ ⁺ 83
検出器	電気伝導度 (サプレッサー使用)	4. K ⁺ 17
		5. Mg ²⁺ 67
		6. Ca ²⁺ 17

図6: ng/Lオーダーの陽イオン濃縮

まとめ

キャピラリーイオンクロマトグラフィーシステムにより、少ない試料量でµg/Lやng/Lの微量成分を定量できます。またキャピラリーイオンクロマトグラフィーシステムは容易に連続稼動することができるため、いつでも分析可能であり、スタートアップの手間も省けます。

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

- ここに記載されている会社名、製品名は各社の登録商標または商標です。
- ここに記載の内容は、改題のために予告なく変更することがあります。
- ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

日本ダイオネクス株式会社

Part of Thermo Fisher Scientific

□本 社	〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル	TEL (06) 6885-1213 FAX (06) 6885-1215
□東 京 支 社	〒110-0015 東京都台東区東上野4-24-11 NBF上野ビル	TEL (03) 5826-2201 FAX (03) 5826-2202
□名古屋営業所	〒450-0002 名古屋市中村区名駅3-16-3 名駅アイサンビル	TEL (052) 571-8581 FAX (052) 571-8582
□大阪営業部	〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル	TEL (06) 6885-1335 FAX (06) 6885-1215
□九州営業所	〒812-0038 福岡市博多区祇園町1-2-8 シグマ博多ビル	TEL (092) 271-4436 FAX (092) 262-0737

テクニカルサポートセンター フリーダイヤル ☎ 0120-177-611 FAX (06) 6195-1710
Dionex Technical Support Center (TSC) [受付時間] 9:00~17:00 (土日祝日、弊社休業日を除く)
(操作方法、アプリケーション、トラブルなどの技術的なお問合せ)

<http://www.thermofisher.co.jp/dionex>

E1303

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific