

溶離液ジェネレーターシステム Reagent-Free IC (RFIC) EGC-KOH、EGC-MSA

キーワード

溶離液ジェネレーター、RFIC、グラジエント、高純度溶離液、水酸化カリウム溶離液、メタンスルホン酸溶離液、分離改善、高感度分析、IC-MS

はじめに

一般的なイオンクロマトグラフィーでは、溶離液は分析時にその都度、調製する必要があります。

溶離液ジェネレーターは、ポンプから超純水を送るだけで、必要な濃度の溶離液をインライン調製することを可能にした画期的なシステムです。ワークステーションにより指定した電流を供給すると、電気透析により溶離液ジェネレーターカートリッジに含まれる高濃度溶液から、希望する濃度の溶離液がイオンクロマトグラフの流路で生成されます。

溶離液ジェネレーターを使用することにより、溶離液調製の手間を省くだけでなく、正確で高純度な溶離液を供給することが可能になります。

溶離液ジェネレーターを用いて調製できる溶離液には、水酸化カリウム (KOH)、メタンスルホン酸 (MSA)、炭酸カリウム／炭酸水素カリウム ($K_2CO_3/KHCO_3$) などがありますが、本アプリケーションノートではKOH溶離液、MSA溶離液を調製する溶離液ジェネレーターの利点や分析例を紹介し、図1に溶離液ジェネレーターを使用する場合の配管図を示します。

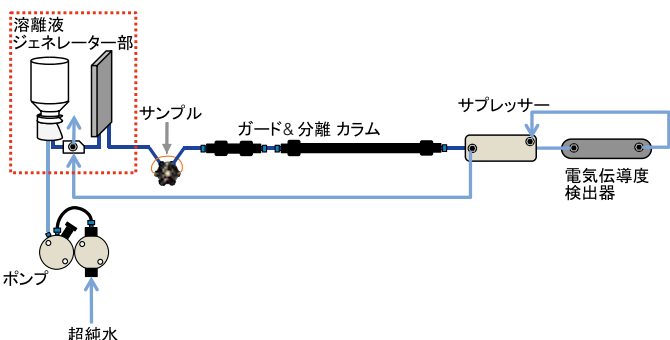


図1: 溶離液ジェネレーターを使用する場合の配管図例

溶離液の調製原理

水酸化カリウムの溶離液ジェネレーターを例に挙げて調製の原理の説明をします。

超純水がポンプによって溶離液ジェネレーターカートリッジの溶離液調製チャンバーに送られ、そこで超純水が電気分解されます。水の電気分解によって生成した水酸化物イオン (OH^-) と、イオン交換体を経て溶離液ラインに移動したカートリッジの中の電解液に含まれるカリウムイオン (K^+) が結合して水酸化カリウム (KOH) が生成されます。ジェネレーターへの電流供給を調節することで、溶離液の濃度をコントロールすることが可能です。

溶離液を調製する際の電気分解によって発生した水素ガスが溶離液ラインに流れてしまうため、溶離液ジェネレーターカートリッジの後ろに高圧デガッサーを取り付けてガスを除去します。

図2に溶離液ジェネレーター (EGC-KOH) の原理を示します。

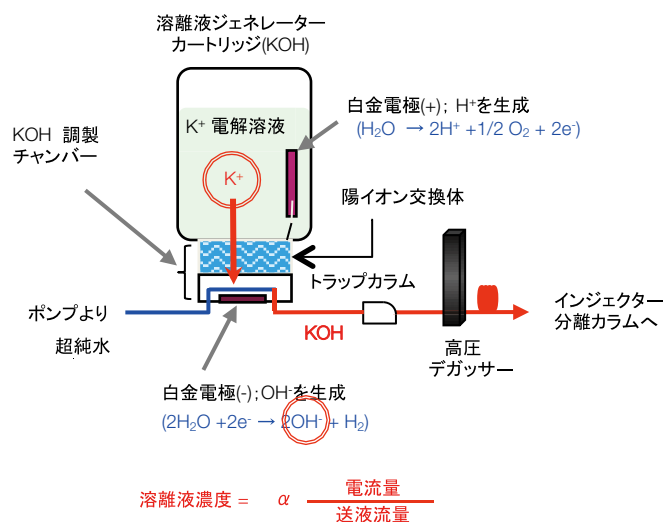


図2: 溶離液ジェネレーター原理

溶離液ジェネレーターの利点①

正確で純度の高い溶離液を誰でも容易に調製できる

ワークステーションのプログラムに希望の濃度を入力し、超純水をセットするだけで溶離液の準備は終了です。秤量ミスやコンタミネーションなどの溶離液の調製時に起こりえるミスを防止するとともに、オペレーターの負担を軽減し、溶離液調製にかかる時間を短縮することができます。

溶離液ジェネレーターの利点②

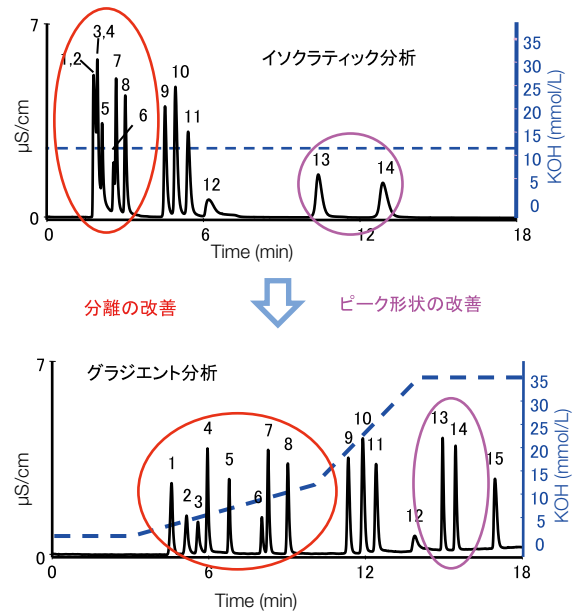
グラジエント分析を簡単に行うことができる

ワークステーションのプログラムにより一定の濃度の溶離液を作るだけではなく、分析中に溶離液濃度を変更することも可能です。常に一定の溶離液濃度で分析を行うイソクラティック分析に対して、分析中に溶離液の種類や濃度を変更して分離の調整を行う方法をグラジエント分析といいます。

一般的なイオンクロマトグラフィーのグラジエント分析では、濃度や種類が異なる複数の液をバルブにより混合して送液をするメカニカルグラジエントが使われます。メカニカルグラジエントでは、バルブを備えた高価なグラジエントポンプが必要であること、また陰イオン分析では、調製した溶離液に吸収された炭酸の影響によりベースラインの上昇が起こることや保持時間の再現性が悪くなるなど、溶離液の調製時や分析時に注意を払わなければならない点が多く、グラジエント分析は高価な装置と高度な技術が必要とされていました。

しかし溶離液ジェネレーターでは、ワークステーションのプログラムに溶離液の濃度を入力するだけで0～100 mmol/Lの溶離液を調製することができ、溶離液はインラインで調製されるため大気からの炭酸の混入をほとんど気にする必要はありません。溶離液ジェネレーターを使用することで、グラジエントポンプを使用せずに正確なグラジエント分析を行うことができます。

グラジエント分析により分離を改善した例を図3に示します。



ピーク

1. F⁻
2. 酢酸
3. プロピオン酸
4. ぎ酸
5. ClO₂⁻
6. BrO₃⁻
7. Cl⁻
8. NO₂⁻
9. Br⁻
10. NO₃⁻
11. ClO₃⁻
12. CO₃²⁻
13. SO₄²⁻
14. シュウ酸
15. PO₄³⁻

図3: イソクラティック分析とグラジエント分析比較

溶離液ジェネレーターの利点③

ウォーターディップが小さい

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) と炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) を溶離液に使用する陰イオン分析ではフッ化物イオン (F⁻) の前にマイナスピークが出て、微量のF⁻の分析を行う際に妨害となることがあります。このマイナスピークはサンプル中の水に起因するものでウォーターディップと呼ばれています。溶離液よりも水の電気伝導度が低い場合にマイナスのピークが生じるので、溶離液の種類によりウォーターディップの大きさが異なります。

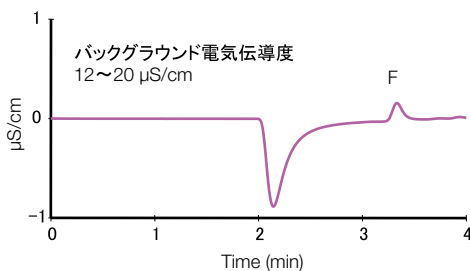
Na₂CO₃とNaHCO₃の溶離液は、サブレッサーを通過した後に炭酸 (H₂CO₃) を含む水溶液になります。一方、溶離液ジェネレーターにより調製されるKOH溶離液は、サブレッサーを通過した後に水 (H₂O) となります。そのため表1に示すように溶離液の違いによりバックグラウンド電気伝導度が異なります。バックグラウンド電気伝導度が低いほどウォーターディップは小さくなります。

図4に溶離液の違いによるF⁻のクロマトグラムを示します。ウォーターディップが小さくなることでF⁻の定量性が向上します。

表1: 溶離液の違いによるバックグラウンド電気伝導度

	陰イオン		陽イオン
溶離液	Na ₂ CO ₃ 、 NaHCO ₃	KOH、 NaOH	メタンスルホン酸
サブレッサー通過後の溶離液	H ₂ CO ₃	H ₂ O	H ₂ O
バックグラウンド電気伝導度	12 ~ 20 μS	1 μS以下	1 μS以下

炭酸系溶離液



KOH溶離液 (溶離液ジェネレーターで生成)

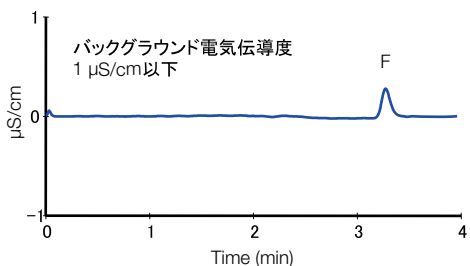


図4: バックグラウンド電気伝導度とウォーターディップ

溶離液ジェネレーターの利点④

高感度分析に最適

利点③で説明したように溶離液の違いによりバックグラウンド電気伝導度は異なりますが、バックグラウンド電気伝導度が低いほどベースラインノイズは小さくなります。つまり、バックグラウンド電気伝導度の低い溶離液を使用するとノイズとピークシグナルの比が大きくなるので、定量下限値が低くなります。また、図5に示すように溶離液の種類によりピークシグナルの強度も異なります。陰イオン分析ではNa₂CO₃とNaHCO₃溶離液を用いるより、溶離液ジェネレーターで調製したKOH溶離液を使用したほうが感度が向上することがわかります。

溶離液ジェネレーターを使用して溶離液濃度に勾配をつけたグラジエント分析を行うことにより、ピークをシャープにすることもできるので、さらに感度向上が見込めます。図6にグラジエントを利用したピーク強度の改善例を示します。

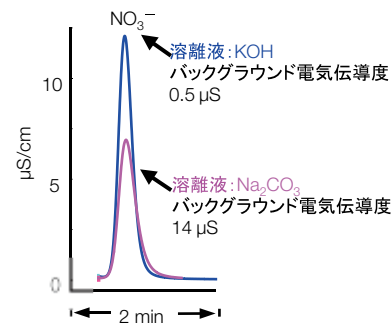


図5: 溶離液の違いによるピーク強度の違い

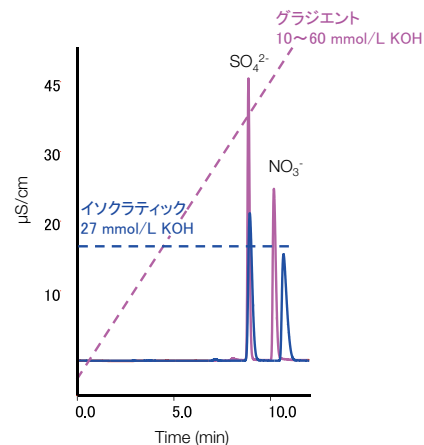


図6: グラジエントを利用したピーク強度の改善

溶離液ジェネレーターによる分離の改善

利点②で説明したように溶離液ジェネレーターを使用することでグラジエント分析を容易に行うことができます。図7に Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS16を使用した3.8% NaCl中の0.1 mg/L NH₄⁺の分析例を示します。A) は30 mmol/L メタンサルホン酸 (MSA) 溶離液を使用したイソクラティック分析、B) が溶離液ジェネレーターを使用したグラジエント分析例です。分離能の優れたDionex IonPac CS16は高濃度ナトリウムイオンと微量のアンモニウムイオンの分離に適したカラムですが、Na⁺とNH₄⁺の濃度比が高くなると分離が難しくなります。

A) のイソクラティック分析では微量のNH₄⁺はNa⁺のピークに隠れてしまい、検出することができませんが、B) に示すように溶離液濃度を下げることによってNa⁺との分離が改善するためNH₄⁺の検出が可能になります。ただし溶離液濃度が低いままでは2価のマグネシウムイオン (Mg²⁺)、カルシウムイオン (Ca²⁺) がカラムから溶出するのに長時間を要するため、NH₄⁺がカラムから溶出した後に溶離液濃度を上げてMg²⁺、Ca²⁺をカラムから溶出させます。

このように溶離液ジェネレーターを使用したグラジエント分析により分離の改善を行うことができます。

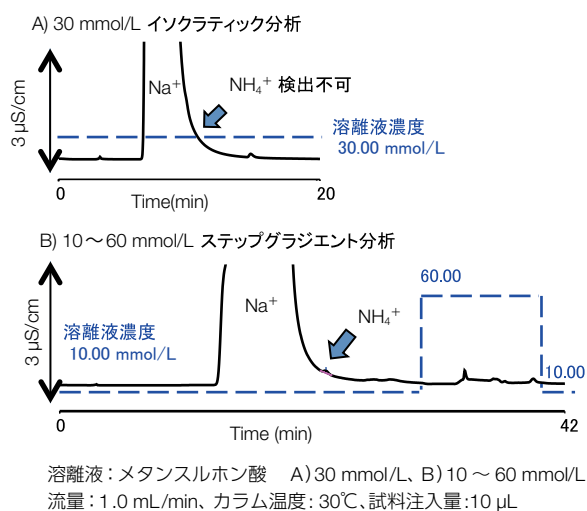


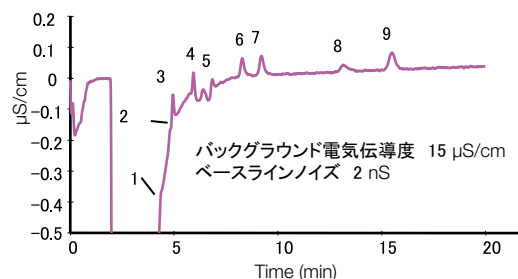
図7：3.8% NaCl中 0.1 mg/L NH₄⁺分析例

低濃度分析

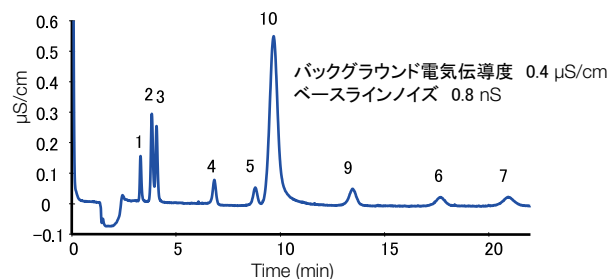
感度を向上させるための手段の一つに試料の注入量を多くする方法があります。

注入量に応じてピークのシグナルは大きくなりますが、ウォーターディップも大きくなるため、注入量を増やしても微量のフッ化物イオンや塩化物イオンの定量がうまくいかないことがあります。利点③で説明したように溶離液ジェネレーターを用いて調製したKOH溶離液ではウォーターディップが非常に小さいので、注入量を増やしてもウォーターディップによる妨害を軽減することができます。図8に炭酸系溶離液と溶離液ジェネレーターで調製したKOH溶液を使用した大容量注入例を示します。また利点④で説明したように、炭酸系溶離液に比べてKOH溶離液のほうがピーク強度が上がるため、溶離液ジェネレーターで調製したKOH溶離液は低濃度分析にも適しています。

A)炭酸系溶離液



B)KOH溶離液



ピーク (μg/L)

1.F⁻: 1、2.酢酸: 10、3. ぎ酸: 5、4.Cl⁻: 2、5.NO₂⁻: 3、
6.Br⁻: 5、7.NO₃⁻: 5、8.PO₄³⁻: 8、9.SO₄²⁻: 6、10.CO₃²⁻: -

A)、B) 共通 試料注入量1 mL

図8：大容量注入による微量分析例

IC-MS

溶離液ジェネレーターを使用すると純度の高いKOH、MSA溶離液を調製できます。KOH、MSAのどちらもサプレッサーを通過することでH₂Oになり、質量分析計 (MS) へ導入する際に問題となる塩を含まない溶液となります。また溶離液ジェネレーターで調製した溶離液は不純物が非常に少ないため、MSのバックグラウンドも低く抑えられます。このように溶離液ジェネレーターはIC-MSシステムにも適しています。図9に溶離液ジェネレーターを使用したIC-MSで疑似水道水中のクロロ酢酸とハロゲン酸化物を分析した例を示します。

IC 条件

カラム: Dionex IonPac AG20 (2×50 mm) / AS20 (2×250 mm)
カラム温度: 30℃
溶離液: 1~60 mmol/L KOH (溶離液ジェネレーター使用)
流量: 0.2 mL/min
検出器: 電気伝導度 (サプレッサー使用)
試料注入量: 200 μL

MS 条件

装置: Thermo Scientific MSQ Plus™
イオン化法: ESI
ニードル電圧: 3 kV
プローブ温度: 350 °C
コーン電圧: BrO₃ 70 V、BrO₃以外 25 V
メイクアップ溶媒: アセトニトリル 0.3 mL/min

濃度 (mg/L)

ClO₂⁻: 0.06, MCAA: 0.002, BrO₃⁻: 0.001, DCAA: 0.003
ClO₃⁻: 0.06, TCAA: 0.003, ClO₄⁻: 0.025
F⁻: 0.08, Cl⁻: 20, NO₂-N: 0.004, Br⁻: 0.1, NO₃-N: 10
SO₄²⁻: 20, PO₄³⁻: 1

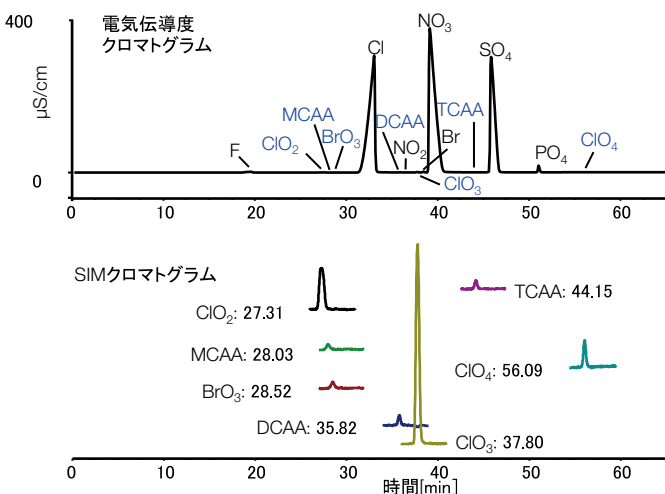


図9: IC-MSによる疑似水道集中のクロロ酢酸とハロゲン酸化物の分析例

溶離液ジェネレーター関連デバイス

溶離液ジェネレーターとセットで使うことにより、さらに溶離液ジェネレーターの機能を生かすデバイスを紹介します。

インライン超純水製造システム ICW-3000

ICW-3000は溶離液ジェネレーターシステムに溶離液用の超純水を供給するシステムです。ICW-3000付属の10 Lタンクに蒸留水またはRO水を供給するだけで超純水が製造され、インラインでイオンクロマトグラフに供給されます。タンクへの給水は分析中に行うことができるため、溶離液残量の心配をすることなく長時間の分析が可能になります。

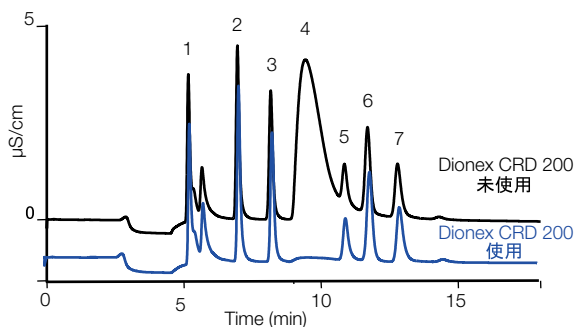
エクスターナルモード対応のサプレッサーを使用する場合には、ICW-3000からサプレッサーへ再生液用の超純水を供給することも可能です。

トラップカラム

溶離液ジェネレーターはインラインで溶離液を調製するため、溶離液への大気中の炭酸の混入はほとんどありませんが、溶離液として供給する超純水に炭酸やその他の微量なイオン成分が含まれている場合、ベースラインのドリフトやノイズの増加の原因となる場合があります。超純水に含まれている可能性がある微量のイオン成分を除去するために、イオントラップカラムを使用します。トラップカラムには陰イオン用と陽イオン用がそれぞれあります。また、イオン交換樹脂が充填された充填型のトラップカラムと、電気分解により自己再生を行う自動再生トラップカラム Thermo Scientific Dionex CR-TCがあります。充填型のトラップカラムは超純水に含まれるイオンにより飽和した場合は、これを交換するか洗浄して再生を行います。自動再生型のトラップカラムは電気分解により発生したH⁺とOH⁻を使って分析中にカラムを再生します。どちらのトラップカラムでも溶離液として供給する超純水中の微量不純物イオンを除去することができ、グラジエント分析時のベースラインのドリフトを抑えることができます。

炭酸除去デバイス Dionex CRD 200

陰イオン分析で溶離液ジェネレーターを使用して調製したKOH溶離液を使用すると、炭酸の溶離液ではほとんど見られなかった試料中の炭酸イオンのピークが検出されます。炭酸イオンのピークはほとんどの試料で検出されるので、測定目的成分と炭酸イオンピークが近接している場合には、炭酸イオンにより測定目的成分の定量が妨害されることがあります。このような場合、サンプル中の炭酸を除去するための炭酸除去デバイス Thermo Scientific Dionex CRD 200 の使用が効果的です。図10にDionex CRD 200の使用例を示します。特に炭酸を多く含む試料の分析や濃縮分析などの微量分析の際に有効です。



ピーク (µg/L)

1. F⁻: 0.5, 2. Cl⁻: 1.0, 3. NO₂⁻: 1.0, 4. CO₃²⁻: -,
5. Br⁻: 1.0, 6. SO₄²⁻: 1.0, 7. NO₃⁻: 1.0

カラム: Dionex IonPac AG18/AS18 (2 mm)

濃縮カラム: Dionex IonPac TAC-LP1

カラム温度: 30°C

溶離液: 23 mmol/L KOH

流量: 0.25 mL/min

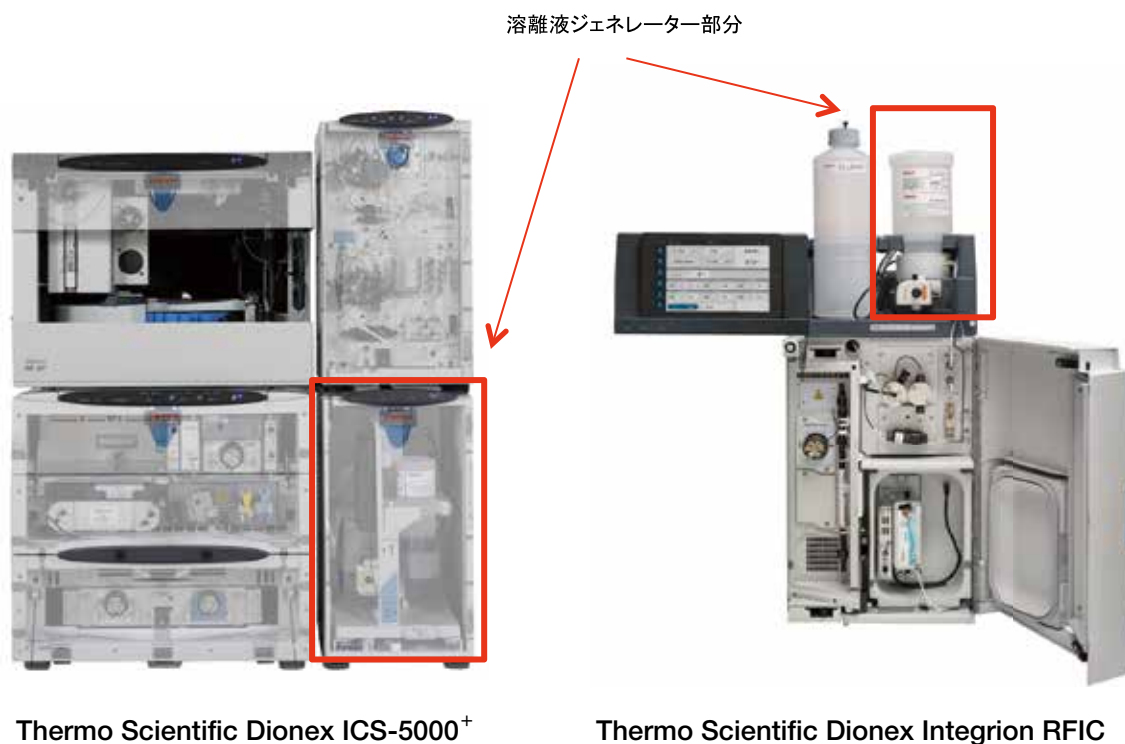
検出器: 電気伝導度

濃縮量: 10 mL

高圧システム対応部品

通常の分析に用いる溶離液ジェネレーターカートリッジThermo Scientific Dionex EGC IIIの耐圧は3000 psiが上限ですが、4 µmの小粒子径のイオン交換体が充填されたカラムを使用する場合、システム圧力が3000 psi以上になることがあります。この場合は高圧対応システムを使用するだけでなく、高圧対応の溶離液ジェネレーターカートリッジThermo Scientific Dionex EGC 500および、高圧対応トラップカラム、高圧対応のデガッサーをご使用ください。

図10: Dionex CRD 200の効果



Thermo Scientific Dionex ICS-5000+

Thermo Scientific Dionex Integrion RFIC

© 2017 Thermo Fisher Scientific K.K. 無断複写・転写を禁じます。
ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。
ここに記載されている内容は予告なく変更することがあります。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC