

## ● 最新のイオンクロマトグラフの動向

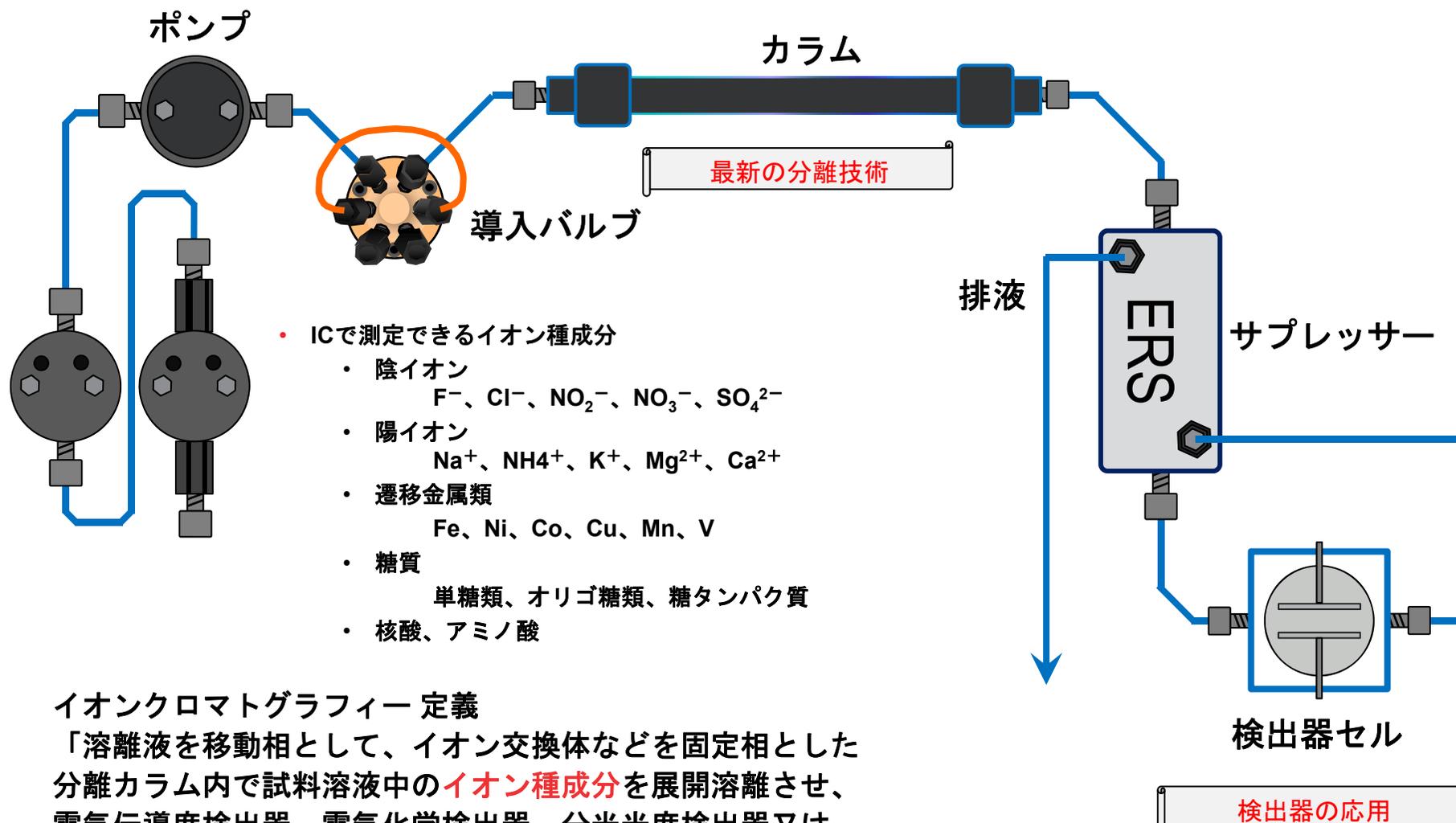
サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社  
IC & エレメンタル事業部  
西日本IC営業部マネージャー  
中西 雄一

# Dionexの歴史

---

- 1975年にイオンクロマトグラフ法の発表  
イオンクロマトグラフ法は1975年にDr.H.Smallらによって開発
- 1976年にダイオネクス・コーポレーションが装置化
- '80年代半ば、各国の公定法に採用開始
- '90年代、通則の制定とともに多くの分野で採用  
日本ダイオネクス株式会社はDionex Corporationの  
100%出資の日本法人として1990年に設立
- 2011年5月にThermo Fisher Scientificと経営統合
- 2014年1月に日本法人統合 Thermo Fisher Scientific K.K.に社名変更
- 国内外と共にシェア約70%  
日本国内において約400台／年出荷

# イオンクロマトグラフィーとは？

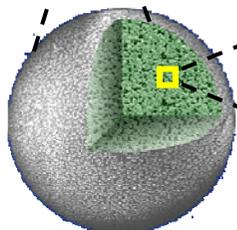
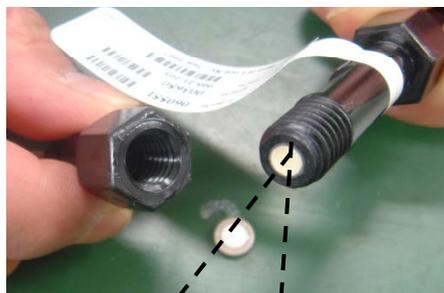


## イオンクロマトグラフィー 定義

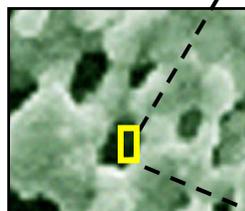
「溶離液を移動相として、イオン交換体などを固定相とした分離カラム内で試料溶液中のイオン種成分を展開溶離させ、電気伝導度検出器、電気化学検出器、分光光度検出器又は蛍光検出器で測定する方法」

(JIS K0127 イオンクロマトグラフ分析通則)

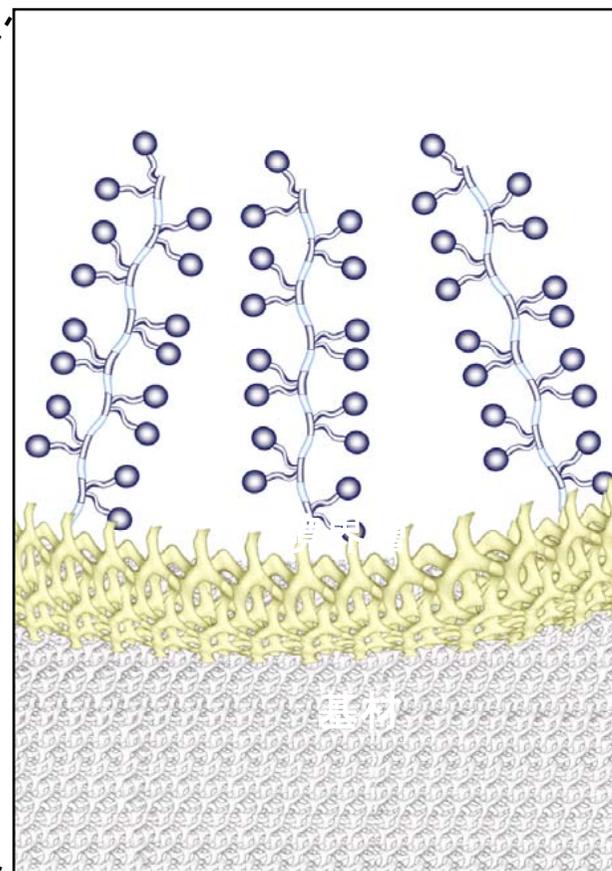
# イオン交換カラムカラム



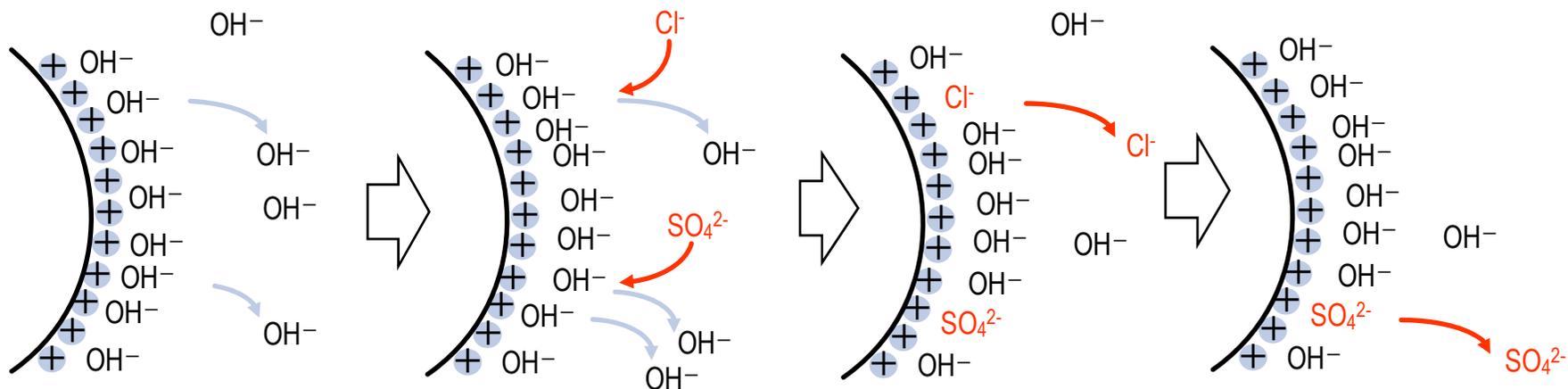
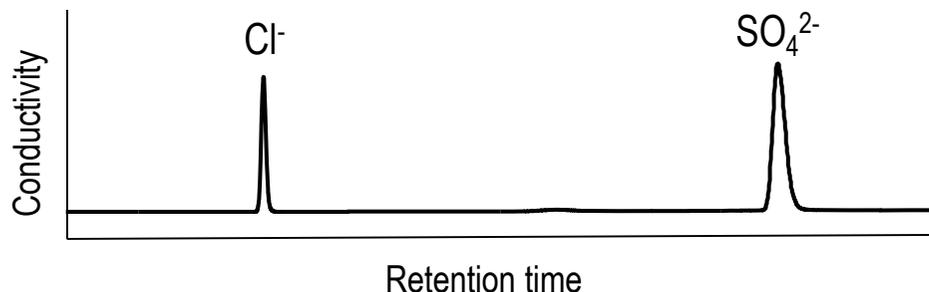
エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼン(EVB-DVB)共重合体樹脂基材



ポアの構造



# イオン交換分離の原理



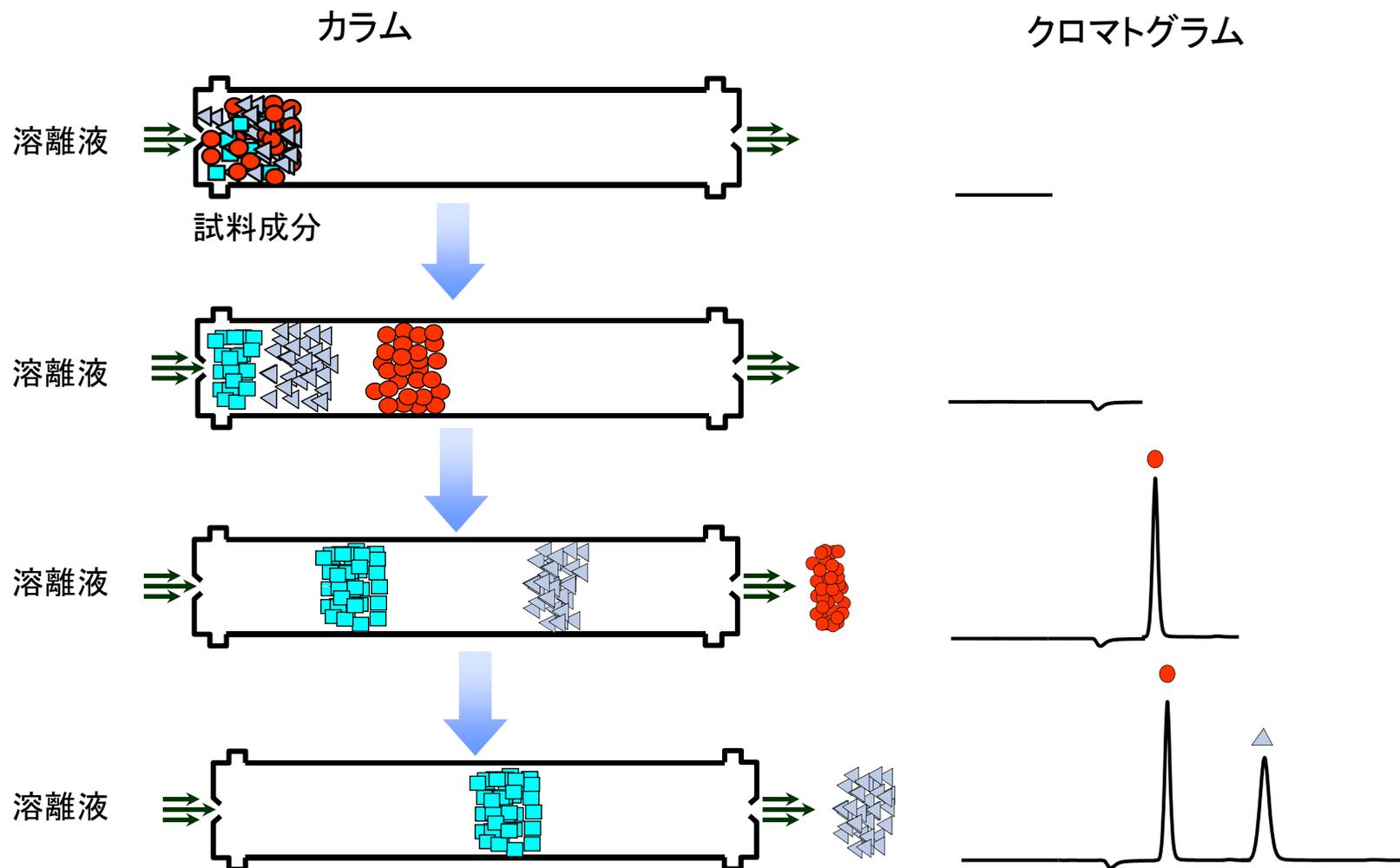
陰イオン交換基表面では、溶液中陰イオンである水酸化物イオンが次々と吸着脱離している

測定イオンと水酸化物イオンがイオン交換基上でイオン交換される。

1価の塩化物イオンは水酸化物イオンとイオン交換され、脱離する。

2価の硫酸イオンは、水酸化物イオンとのイオン交換に時間を要するため、遅れて脱離する。

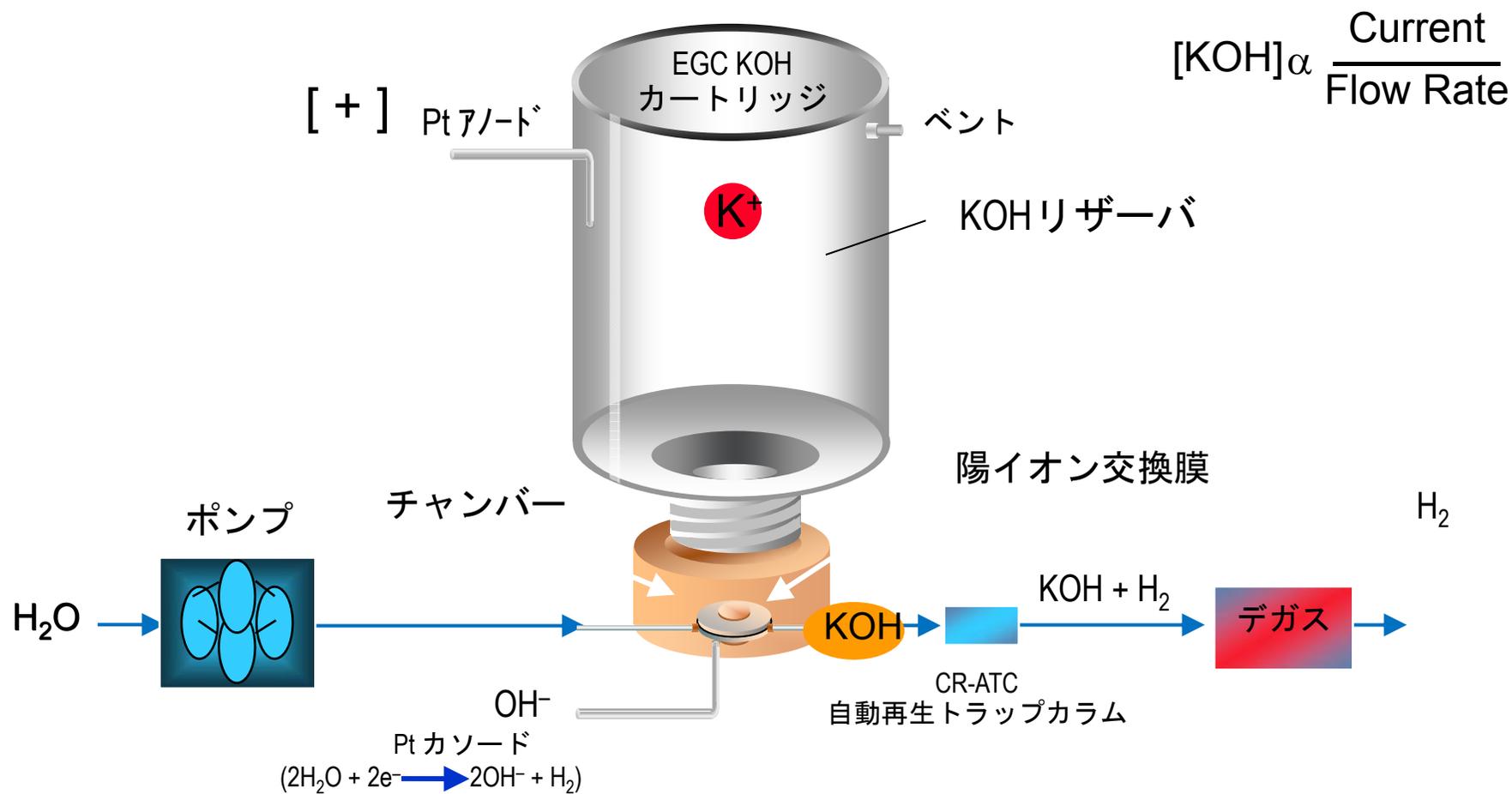
# 分離カラム内での各成分の挙動



---

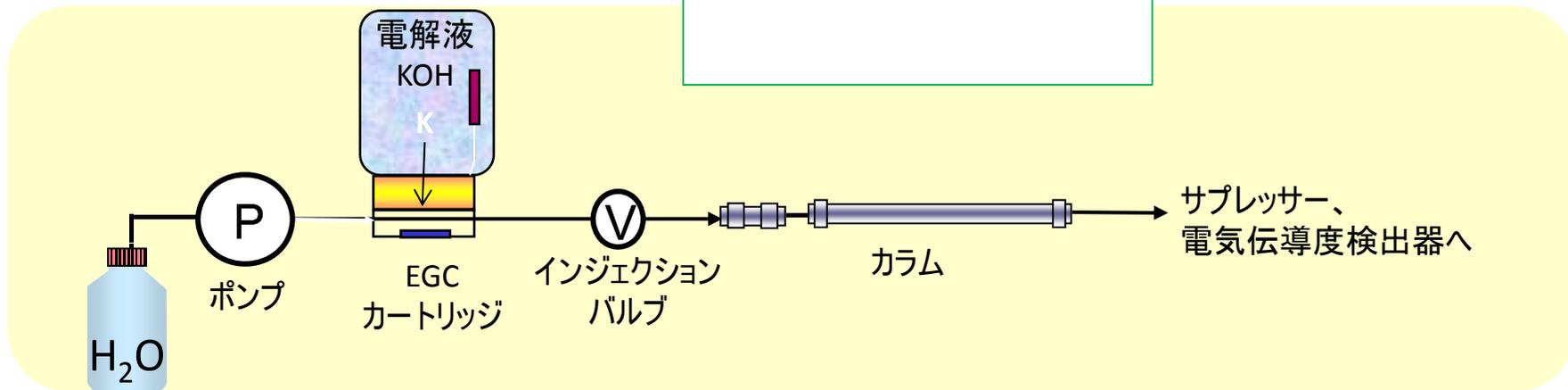
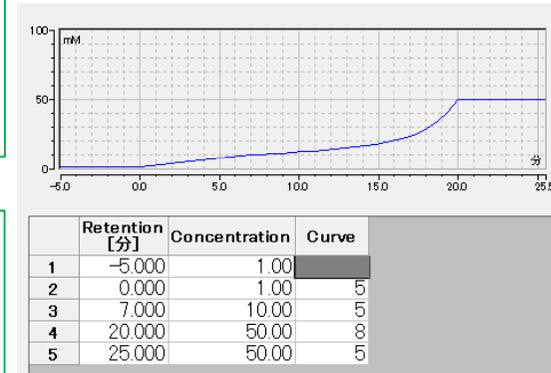
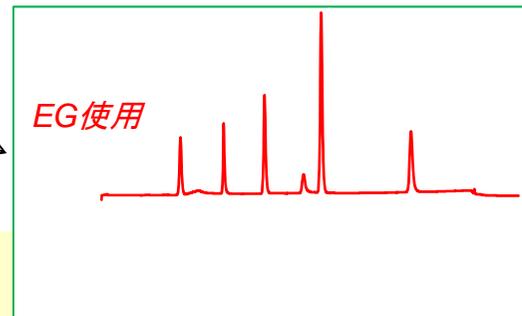
# 溶離液自動調製デバイス 溶離液ジェネレータ

# 溶離液ジェネレータ 自動調製の原理



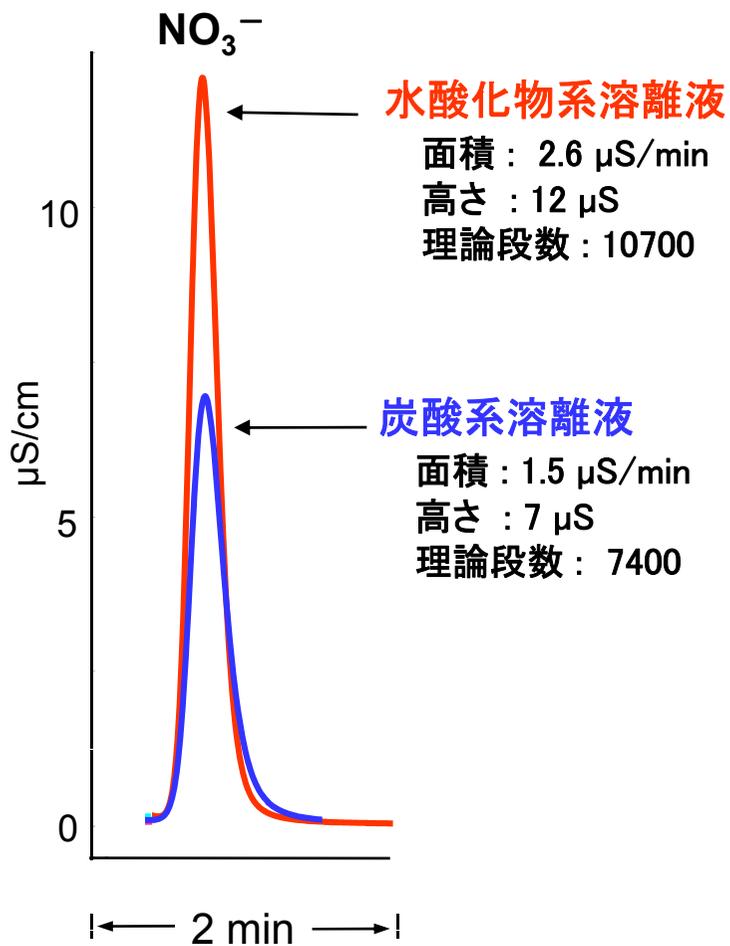
# 溶離液ジェネレータ(Eluent Generator)の特長

- 超純水を供給するだけ
- インラインで溶離液を生成
  - 純度の高い溶離液
  - ウォーターディップが最小限
- グラジエント可能
  - 濃度を直接入力するだけ
  - グラジエントポンプ不要
  - ベースラインシフトは最小限
  - 再現性良好

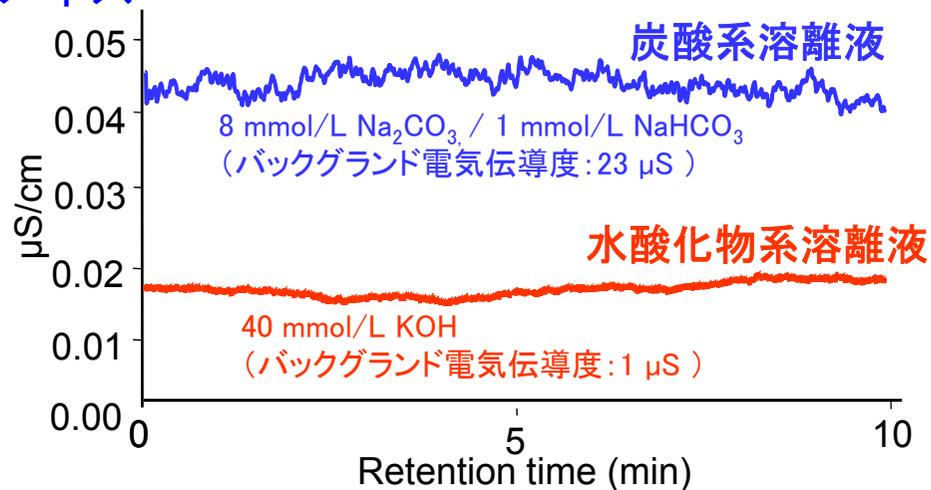


# 溶離液の種類による違い

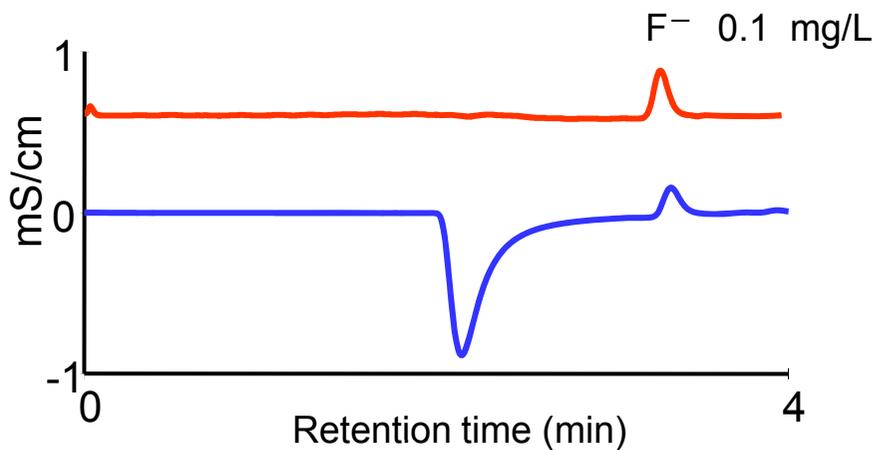
## 感度



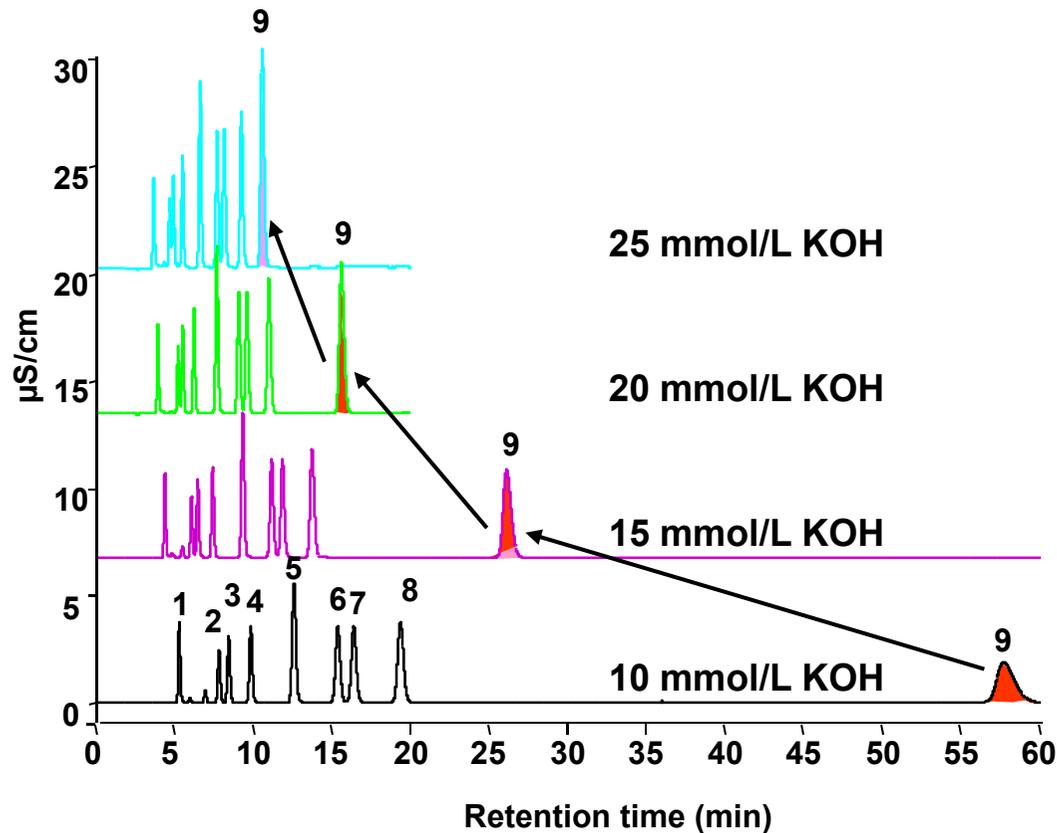
## ノイズ



## ウォーターディップ



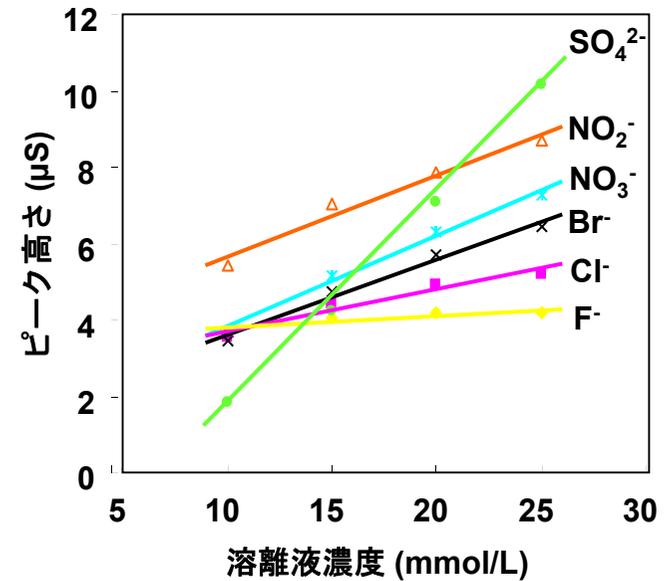
# 溶離液濃度とピーク高さの関係



カラム: IonPac AG19/AS19  
 溶離液: 10, 15, 20, 25 mmol/L KOH  
 溶離液流量: 1.0 mL/min  
 カラム温度: 35 °C  
 サプレッサ: オートサプレッサー  
 試料導入量: 10 μL  
 検出器: 電気伝導度

ピーク:

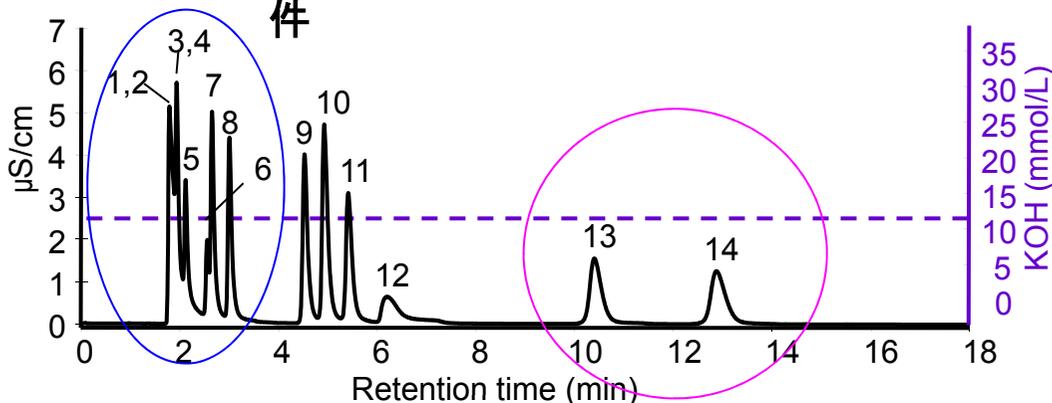
1. F<sup>-</sup>, 2. ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 3. BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 4. Cl<sup>-</sup>, 5. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 6. ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
7. Br<sup>-</sup>, 8. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 9. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



# 溶離液ジェネレータの利点(EG; Eluent Generator)

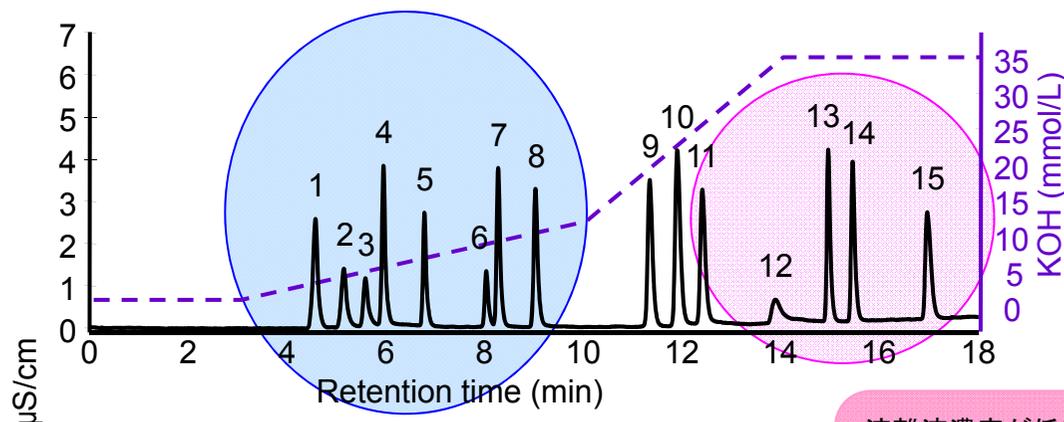
## グラジエントによる分離の改善が容易

A) イソクラティック条件



カラム: IonPac AG17-C, AS17-C  
 溶離液: A) 12 mmol/L KOH (EG※使用)  
           B) KOH グラジエント (EG※使用)  
 流量: 1.0 mL/min  
 試料導入量: 10 μL  
 検出: 電気伝導度 (サプレッサー使用)  
 ※EG=溶離液ジェネレータ

B) グラジエント条件

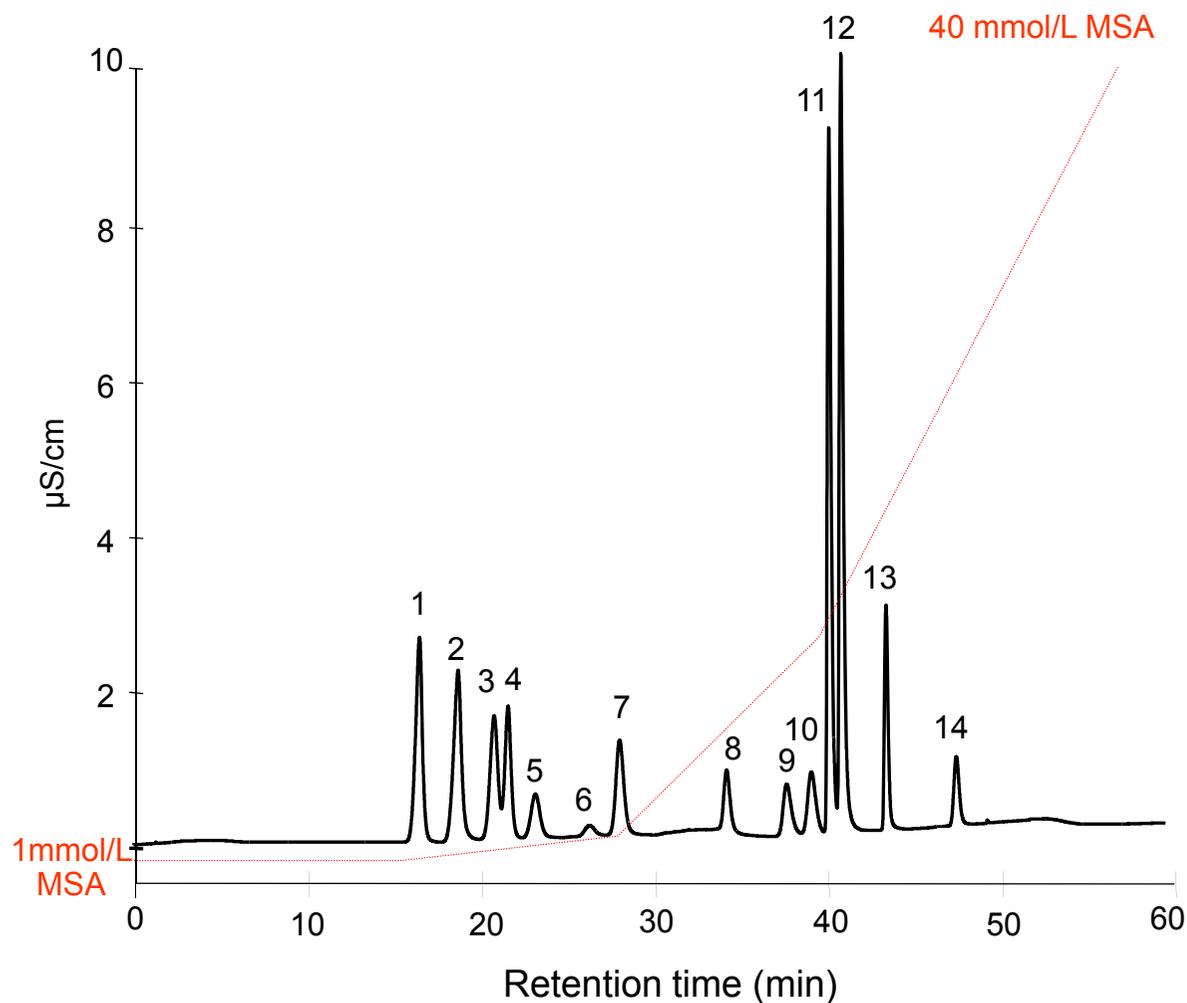


ピーク (mg/L)		
1. F <sup>-</sup>	2. 9. Br <sup>-</sup>	10
2. 酢酸	10. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10
3. プロピオン酸	11. ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10
4. ギ酸	12. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	20
5. ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	13. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5
6. BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14. シュウ酸	5
7. Cl <sup>-</sup>	15. PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
8. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5	

測定中に溶離液濃度を変化させることにより、保持が弱く早く溶出する成分の分離が改善される

溶離液濃度が低いときは保持の強い成分はほとんどイオン交換されずカラムの入り口で保持される。溶離液がある濃度を越えた時点で一気に溶出するためグラジエントによってピーク幅が改善されてシャープなピークとなる。

# 陽イオンとアミン類の他成分同時分析



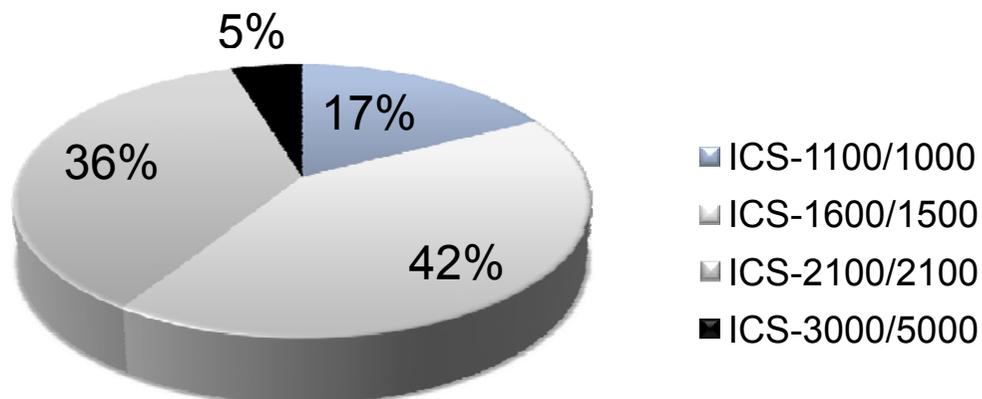
カラム: IonPac CG17/CS17  
溶離液: メタンサルホン酸(MSA)グラジエント  
溶離液ジェネレータ使用  
溶離液流量: 1.4 mL/min  
サプレッサ: オートサプレッサ  
恒温槽温度: 30°C  
検出器: 電気伝導度  
試料導入量: 25 μL

## ピーク (mg/L)

1. Na<sup>+</sup>
2. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
3. モノエタノールアミン
4. K<sup>+</sup>
5. ジエタノールアミン
6. トリエタノールアミン
7. モノエチルアミン
8. ジエチルアミン
9. シクロヘキシルアミン
10. トリエチルアミン
11. Mg<sup>2+</sup>
12. Ca<sup>2+</sup>
13. エチレンジアミン
14. N,N,N,N-テトラメチル  
エチレンジアミン

# ICSシリーズと溶離液ジェネレータ 納入実績

## 発電所関連 納入実績



約4割が溶離液ジェネレータを使用

納入実績 ; 2005年4月～2014年3月

システム	台数	EG含
ICS-1100/1000	26	5
ICS-1600/1500	62	0
ICS-2100/2100	54	54
ICS-3000/5000	7	5
ICS Total	149	64

EG使用比率 43%

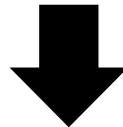
---

0.4mm 径カラム  
キャピラリーイオンクロマトグラフィー

# キャピラリー ICとは

---

- サンプル注入量と同じ場合、検出感度は通常のIC※の約100倍
  - 注入量を減らすことができる
  - 濃縮分析を行うことでさらに高感度分析が可能
- 溶離液流量が通常のIC※と比べて非常に少ない
  - キャピラリーIC の標準的な溶離液流量 : 0.01~0.015mL/min
  - 流量が少ないので連続稼動が可能
    - 24時間に必要な溶離液 : 14.4mL (流量 0.01mL/minの場合)



装置を停止しないで常に稼動させているため安定時間を必要としない

急なサンプル分析にも対応可能

※通常のIC : スタンダードボアシステム (4mmカラム径)

# キャピラリーイオンクロマトグラフ用カラム

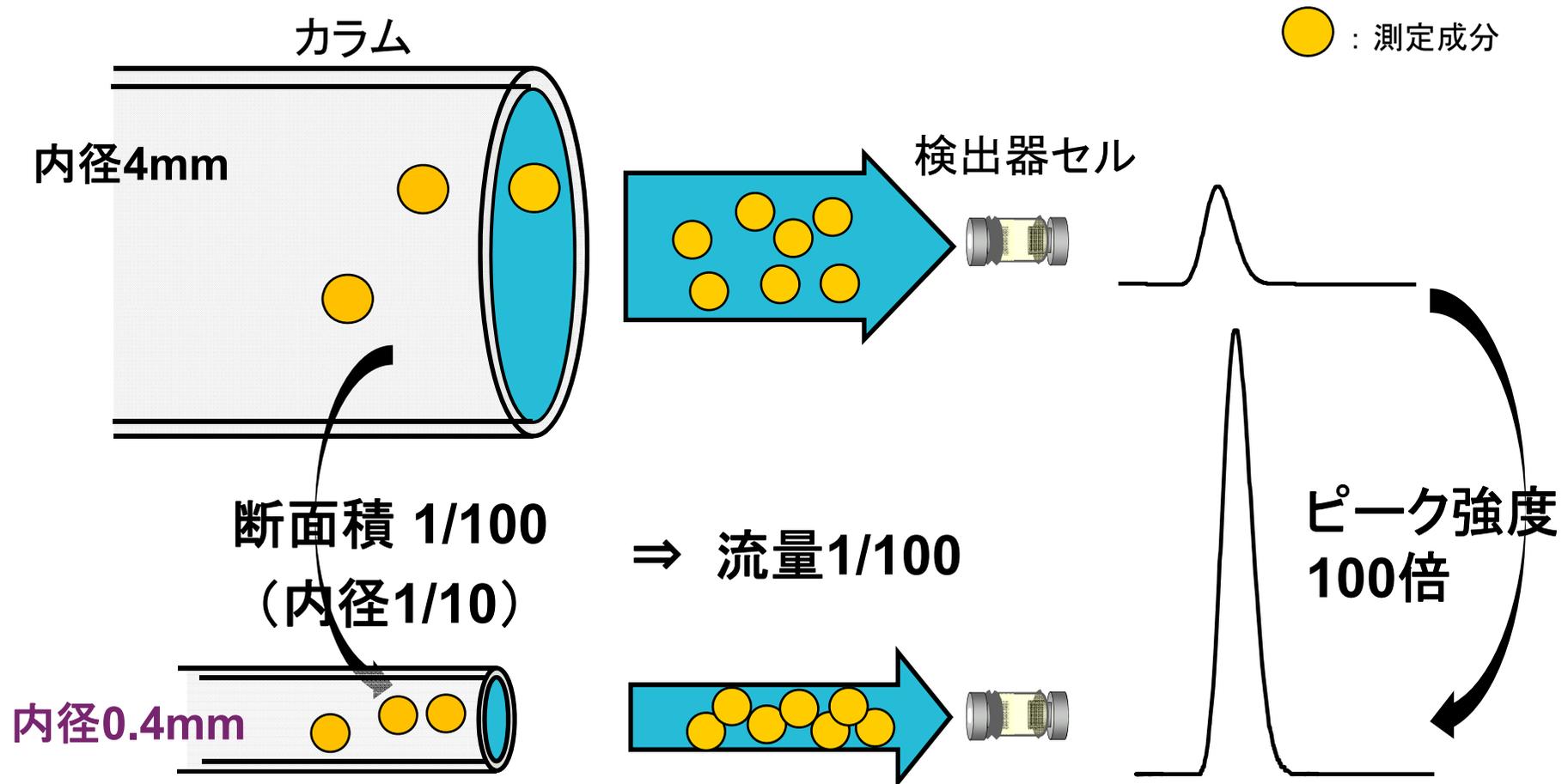
スタンダードボア 4mm径

キャピラリー 0.4mm径



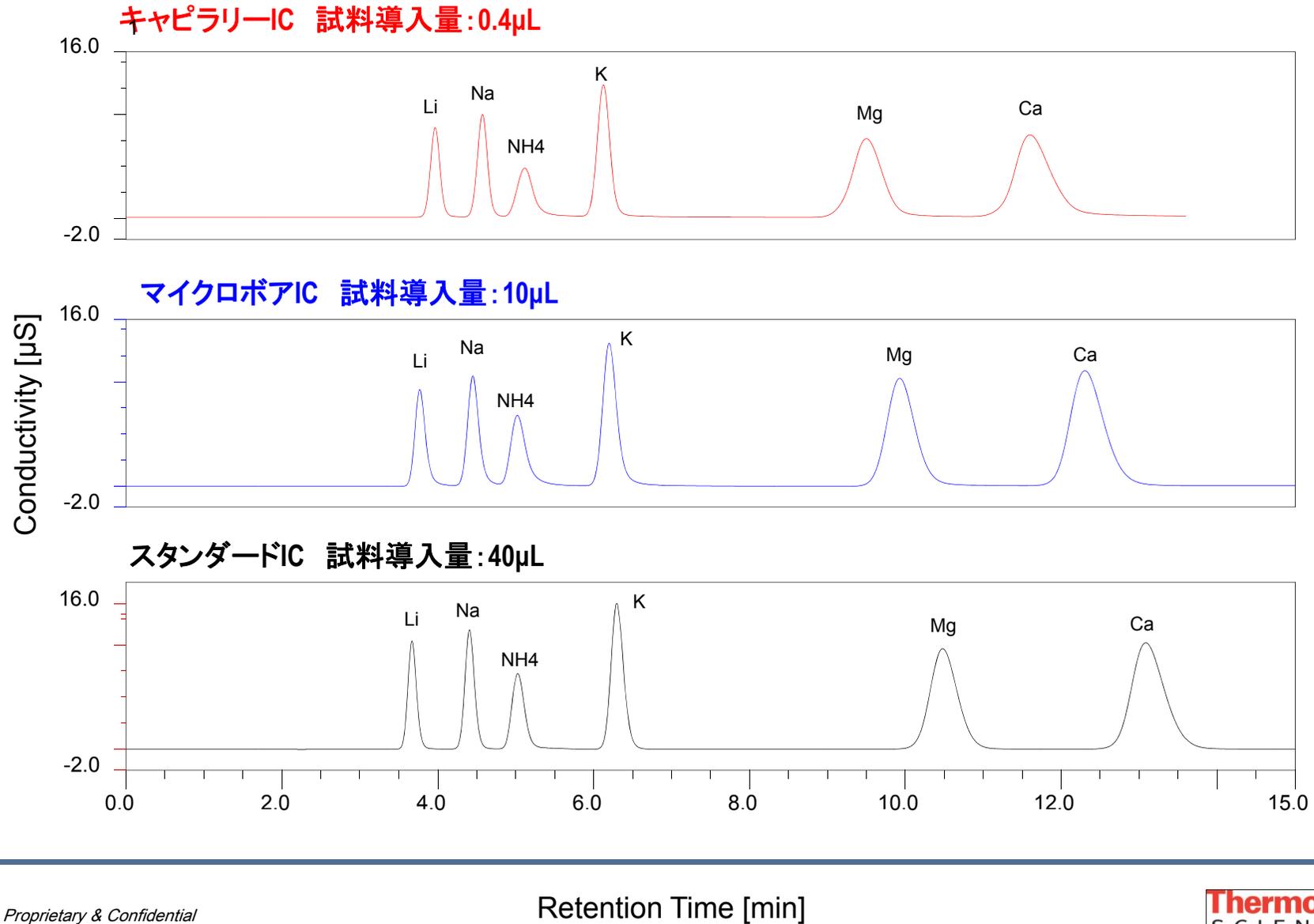
	4mm径	0.4mm径
カラム内径	4 mm	0.4 mm
(断面積比)	(1)	(1/100)
溶離液流量	1.0 mL/min	0.01 mL/min
溶離液量	45L /月 (1440mL /日)	0.45L /月 (15mL /日)
同一注入量の感度比	1	100

# 細径カラムによるピーク強度向上



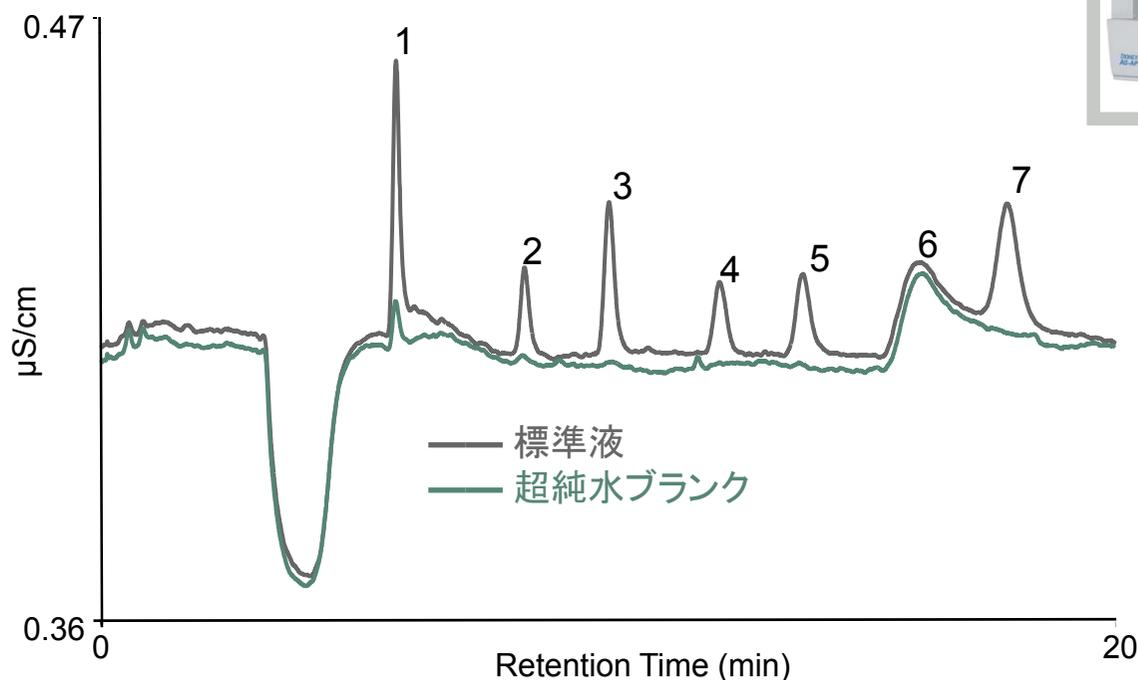
カラム断面積を1/100にしたとき、線速度が同一になる流量は元の1/100である  
流量が1/100のとき単位時間当たりの体積が1/100になるため、試料注入量が同じであればピーク強度を100倍にできる

# スタンダード・マイクロボア・キャピラリー ICの比較



# 10 $\mu$ Lでppb分析

10 $\mu$ Lの注入量で $\mu$ g/L (ppb)レベルの測定が可能  
通常のオートサンプラーによる導入と同じ  
⇒ 注入時間の大幅な短縮



カラム: Dionex IonPac AS19  
カラム温度: 30 ° C  
溶離液: 20 mmol/L KOH  
流量: 0.010 mL/min  
検出: 電気伝導度  
(サプレッサー/  
炭酸除去デバイス使用)

試料注入量: 10  $\mu$ L

	濃度( $\mu$ g/L)
1. F <sup>-</sup>	0.2
2. Cl <sup>-</sup>	0.3
3. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0
4. Br <sup>-</sup>	1.0
5. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0
6. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—
7. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0

従来の1000 $\mu$ L注入と同等の感度

# キャピラリーイオンクロマトグラフ用濃縮カラム

## 濃縮カラム

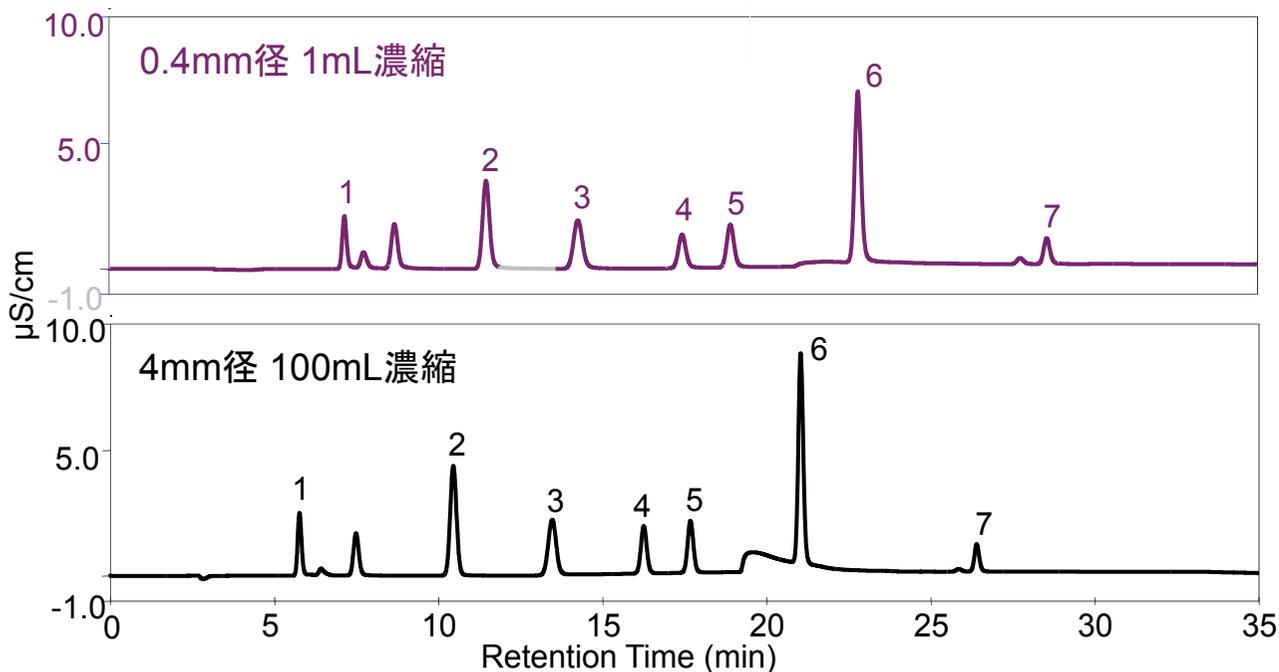


0.4 $\mu$ L注入用バルブ



6方バルブに変更し、直接取り付け  
デッドボリュームを最小限にする

# 濃縮時の感度と濃縮時間比較



0.4mm径カラム

カラム: Dionex IonPac AG19/AS19

流量: 0.01mL/min

溶離液: 10-50 mmol/L KOH

濃縮量: 1mL (MAC-100)

検出器: 電気伝導度 (サプレッサー使用)

4mm径カラム

カラム: Dionex IonPac AG19/AS19

流量: 1.0mL/min

溶離液: 10-50 mmol/L KOH

濃縮量: 100mL (UTAC-LP2)

検出器: 電気伝導度 (サプレッサー使用)

同感度となる濃縮量 (濃縮時間) の比較

4mm径	0.4mm径
10 mL (5 min)	0.1 mL (0.5 min)
100 mL (50 min)	1 mL (5 min)
1000 mL (500 min)	10 mL (50 min)

濃縮流量: 4mm条件: 2.0 mL/min, 0.4mm条件: 0.2 mL/min

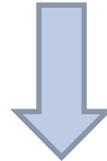
	濃度 (µg/L)
1. F <sup>-</sup>	0.2
2. Cl <sup>-</sup>	1.0
3. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0
4. Br <sup>-</sup>	1.0
5. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0
6. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.0
7. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.0

# Always On      Always Ready

---

## 長期間連続分析

装置は常に安定している

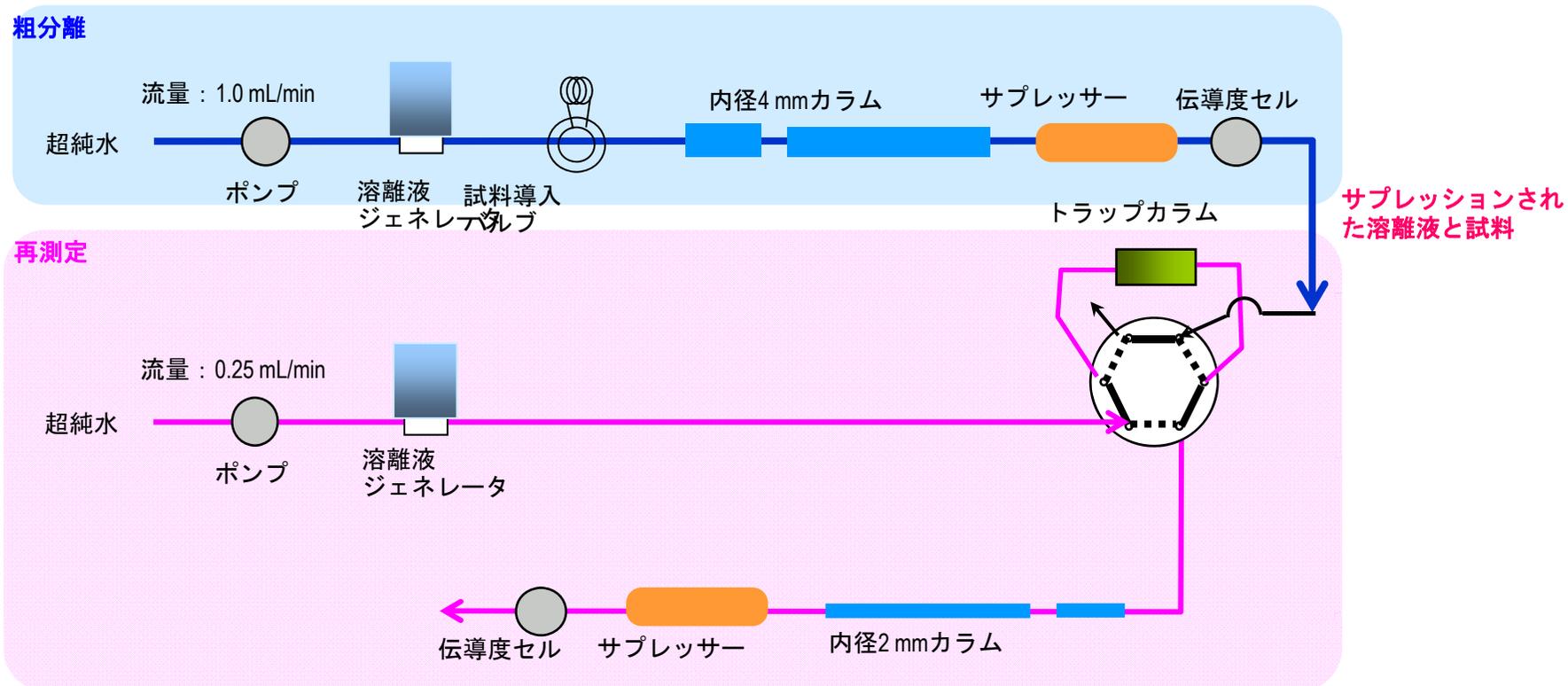


毎日のスタートアップが不要



- より多くの試料を分析
- 突然の分析依頼にも対応
- 溶離液の調製や廃液処理の回数を低減  
= 分析作業効率のUp!

# 2次元ICへの応用例

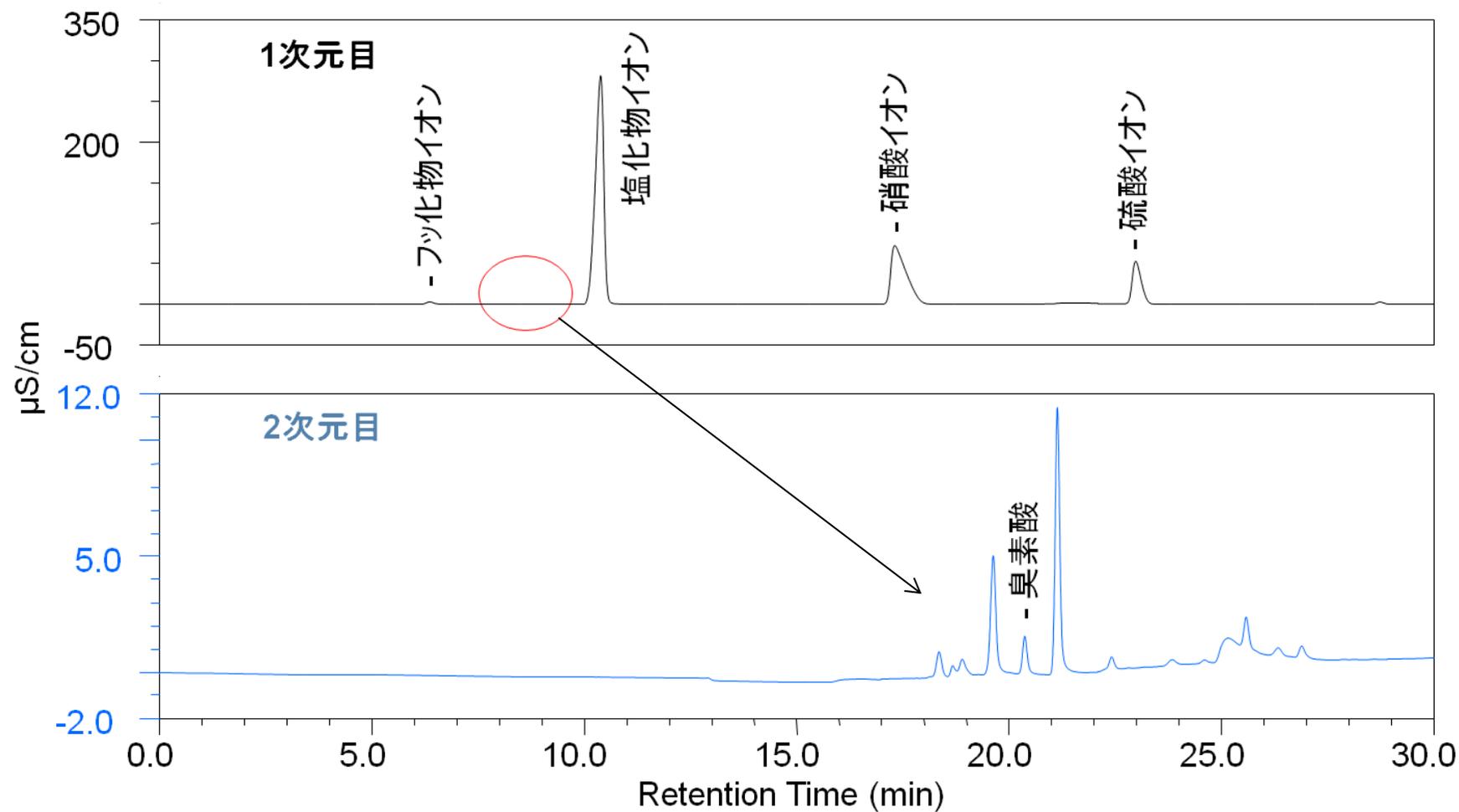


## 2次元IC

**粗分離**： 目的成分を十分保持させるために、高交換容量のカラムを使用

**再測定**： 内径0.4mmのキャピラリカラムや内径2 mmのカラムを用いることで、高分離・高感度で測定可能

# 2次元 分析例（ミネラルウォーター）



---

## 高速・高分離能 4 $\mu$ mカラム

# 粒子径 4 $\mu\text{m}$ カラム

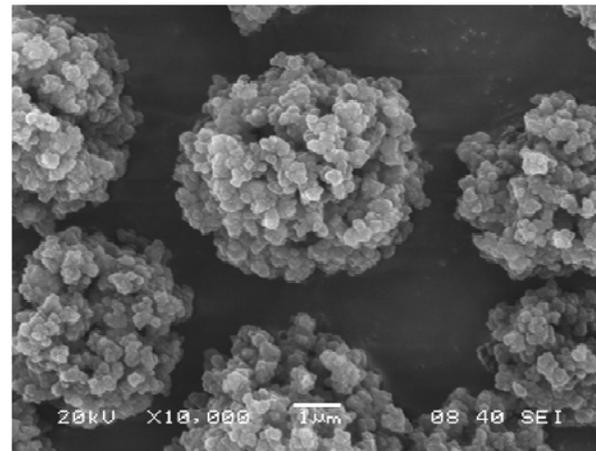
粒子径を小さくすると、

<メリット>

- 理論段の高いピークが得られる
- 分離能を維持しながら分析時間を短縮できる

一方で

カラム圧力が増大し、高圧対応装置が必要



粒子径4  $\mu\text{m}$ の樹脂

小粒子径カラムの開発: 7-11  $\mu\text{m}$   $\Rightarrow$  4  $\mu\text{m}$

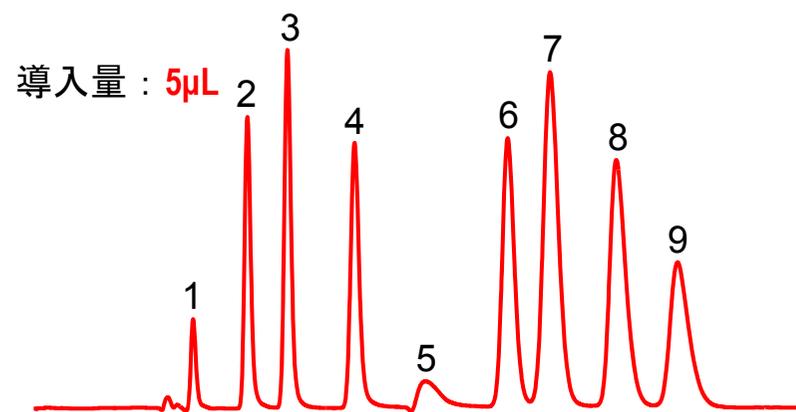
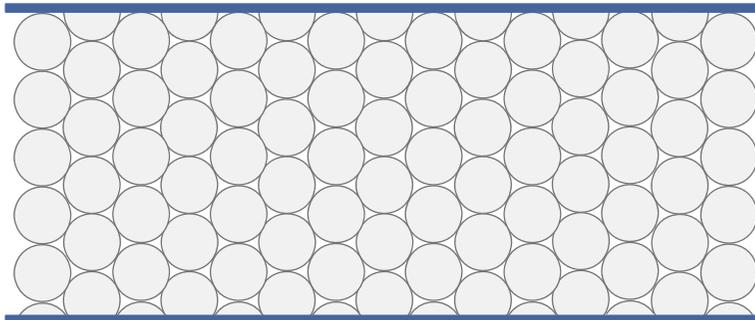
高耐圧装置の開発: 20.7 MPa  $\Rightarrow$  34.5 MPa

ICS-4000やICS-5000+は34.5Mpa (5000psi) で分析可能

ポンプ、溶離液ジェネレーター、CR-TC など高圧対応

# 微粒子化の効果

## ○ 7.5 $\mu$ m 樹脂



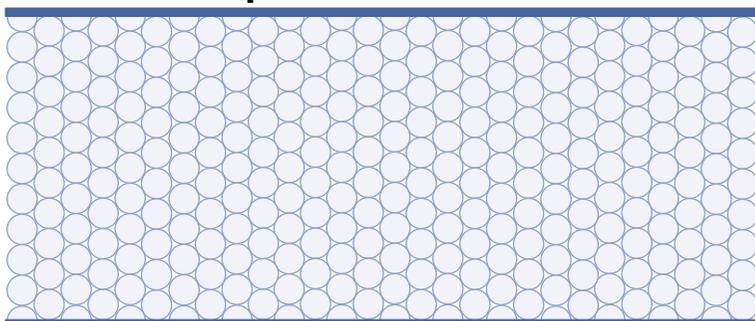
AS18-Fast 7.5 $\mu$ m

ピーク :

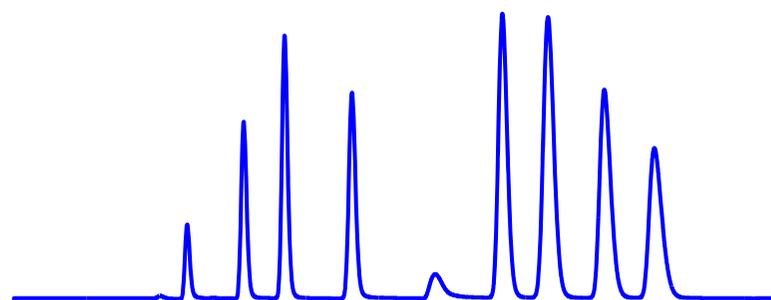
1. F <sup>-</sup>	0.5
2. ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.0
3. Cl <sup>-</sup>	3.0
4. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.0
5. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	20.0
6. Br <sup>-</sup>	10.0
7. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.0
8. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.0
9. ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.0

mg/L

## ○ 4 $\mu$ m 樹脂

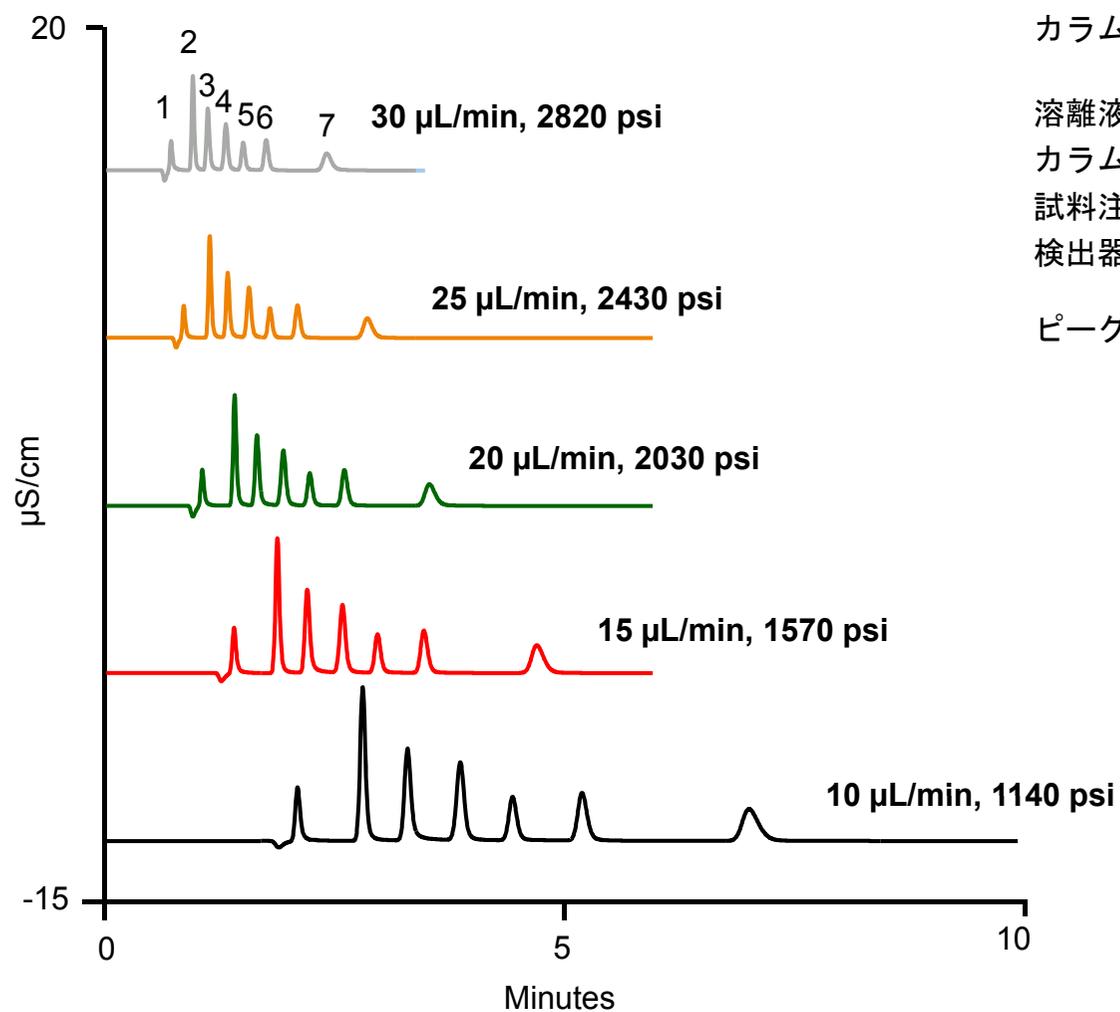


導入量 : 2.5 $\mu$ L



AS18-Fast 4 $\mu$ m

# 4 $\mu$ mカラムによる陰イオンの迅速分析

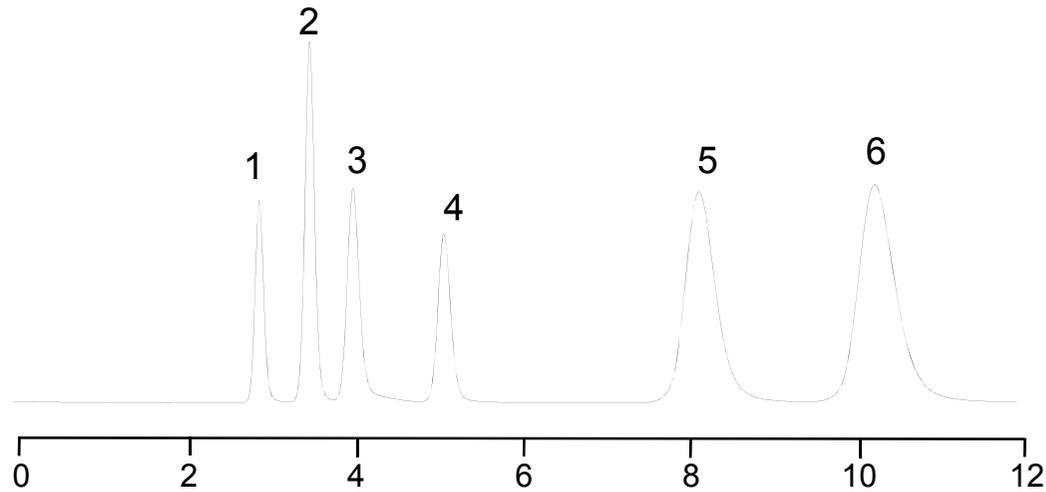


カラム: Dionex IonPac AS18-4 $\mu$ m,  
0.4  $\times$  150 mm  
溶離液: 30 mM KOH  
カラム温度.: 30  $^{\circ}$ C  
試料注入量: 0.4  $\mu$ L  
検出器: 電気伝導度

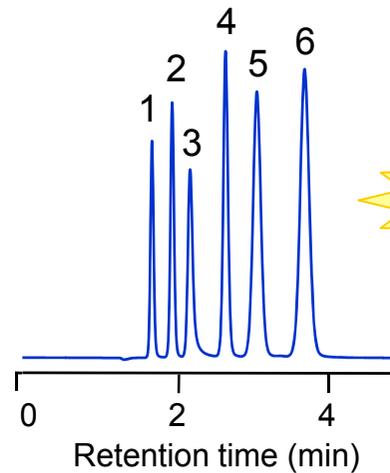
ピーク: 1. FI 0.2 mg/L  
2. Cl 1  
3. NO<sub>2</sub> 1  
4. SO<sub>4</sub> 1  
5. Br 1  
6. NO<sub>3</sub> 1  
7. PO<sub>4</sub> 2

# 高速分析用カラム（陽イオン）

A) 充填剤8.5  $\mu\text{m}$   
(4 x 250 mm)  
1.0 mL/min



B) 充填剤5  $\mu\text{m}$   
(3 x 150 mm)  
0.5 mL/min



**4分に短縮**

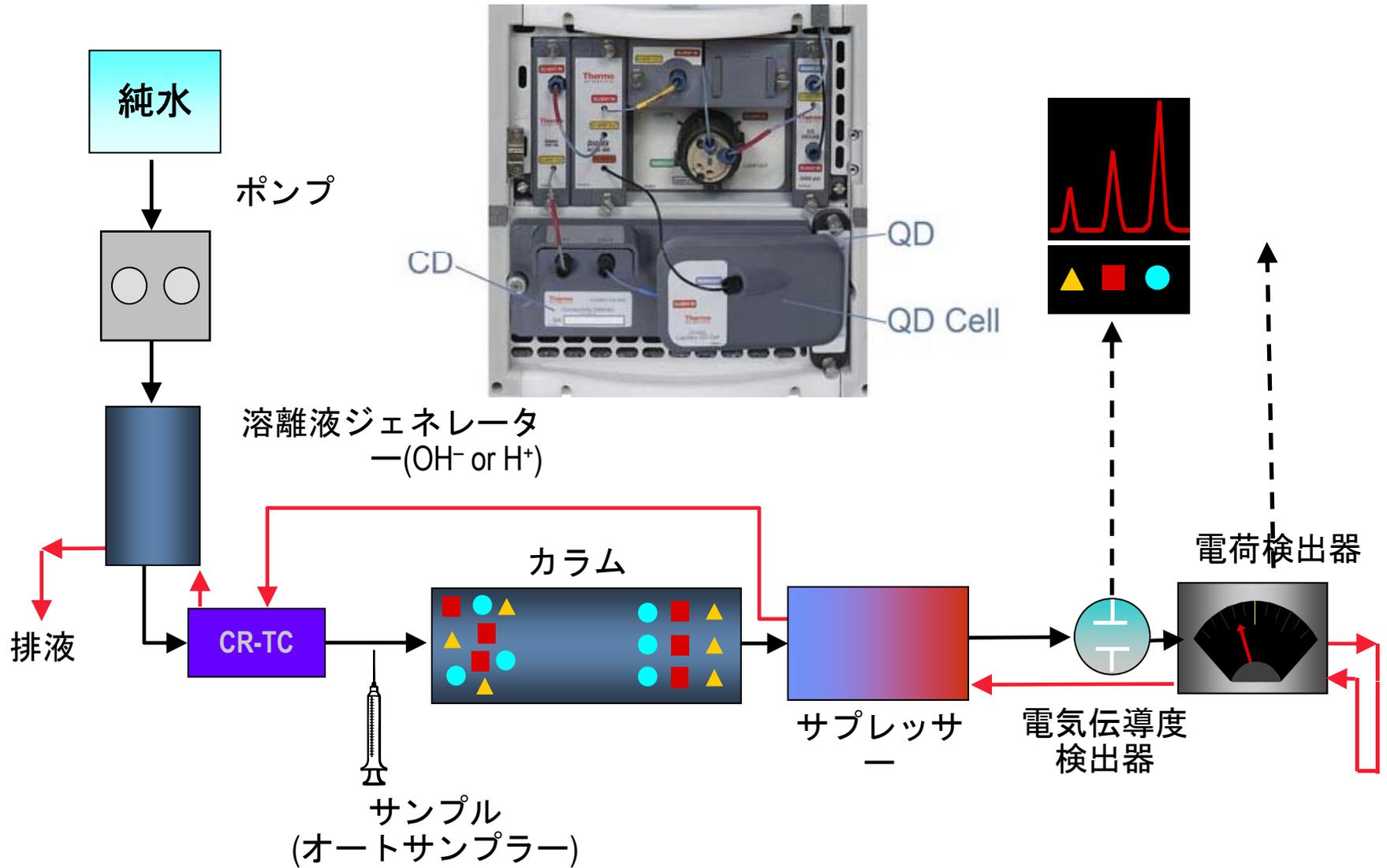
ピーク  
1.  $\text{Li}^+$   
2.  $\text{Na}^+$   
3.  $\text{NH}_4^+$   
4.  $\text{K}^+$   
5.  $\text{Mg}^{2+}$   
6.  $\text{Ca}^{2+}$

カラム: IonPac CG12A / CS12A, 溶離液: メタンスルホン酸 A) 20 mmol/L, B) 33 mmol/L, 流量: A) 1.0 mL/min, B) 0.5 mL/min, 検出器: 電気伝導度(サプレッサー使用)

---

新検出器；電荷検出器  
定性・定量分析；IC-MS  
形態別分析；IC-ICP-MS

# Dionex ICS-4000 電荷検出器 (Charge Detector)



# 電荷検出器の特徴

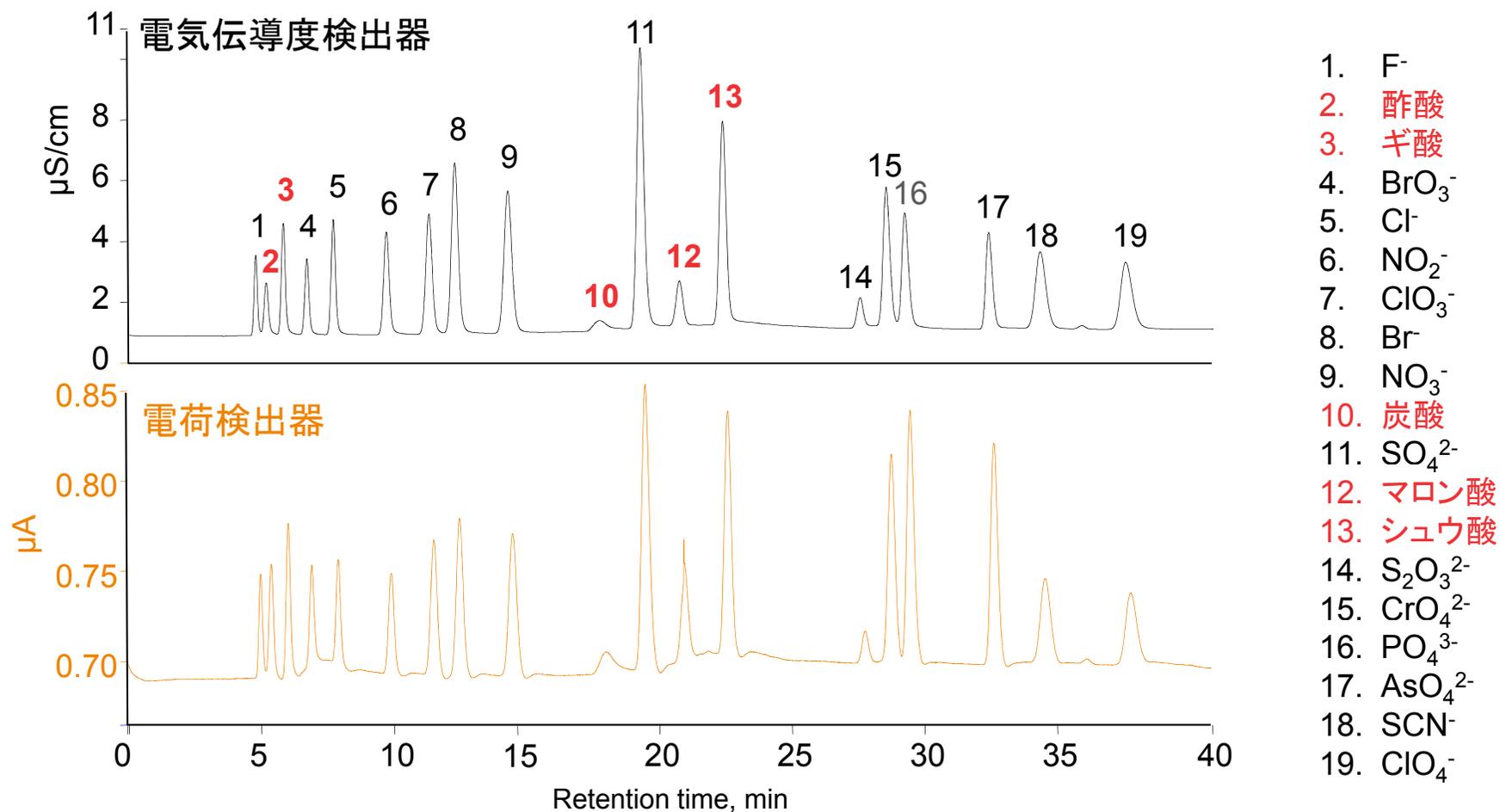
---

- 電気伝導度検出器と同様にイオン成分の一斉検出が可能
- 感度は、成分によらず一定で、価数に比例するシグナルは電荷に比例
- 弱酸、弱塩基は強制的に解離するため相対的に高い感度を示す
- シグナルと濃度は直線関係を示す
- 印加電圧はシグナルと同様にノイズにも影響を与える
- 電気伝導度検出器と同時に使用し、電気伝導度の情報を補完する

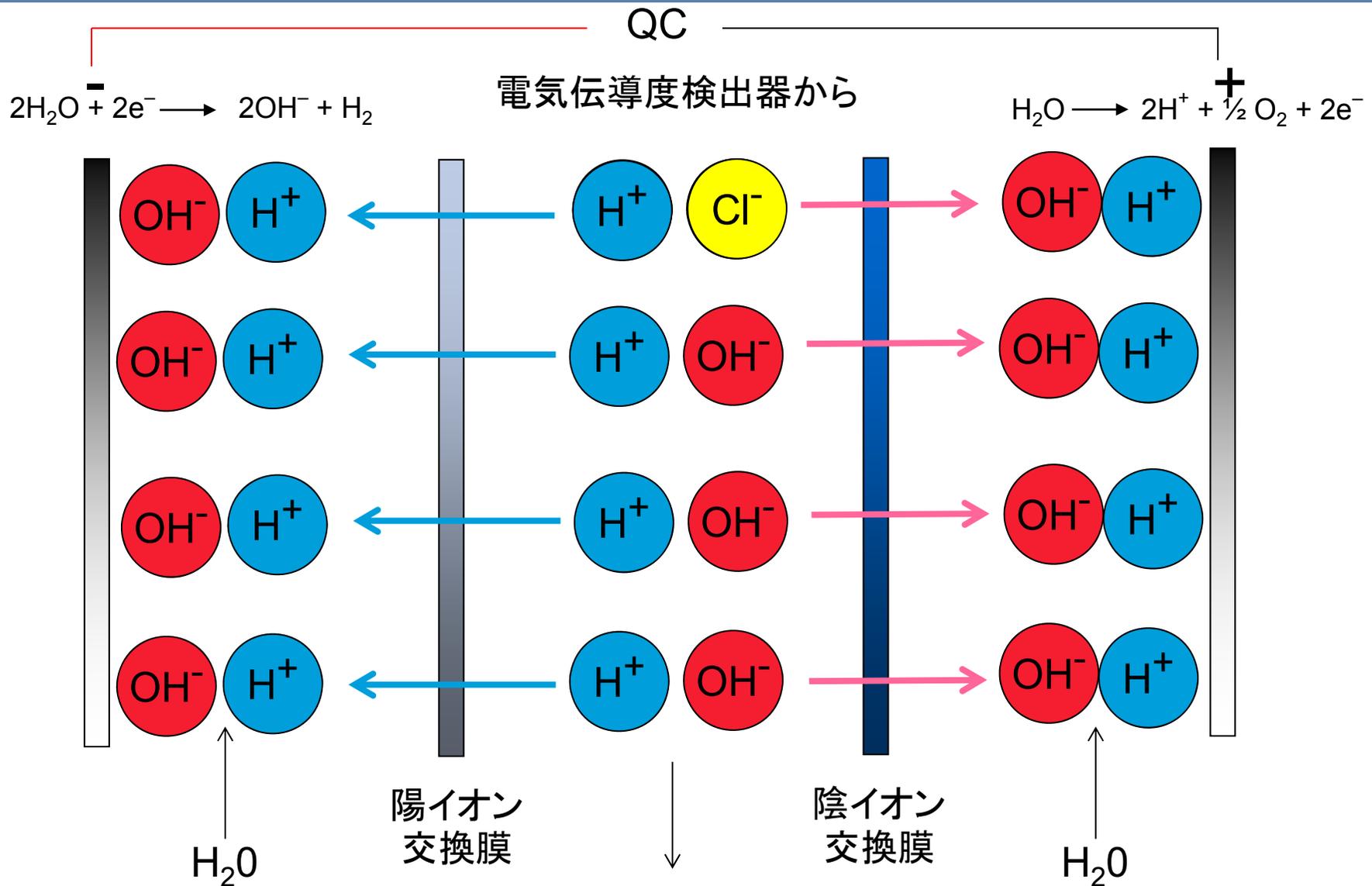
Reference: Dasgupta et. al., *Anal. Chem.*, 2010, 82 (3), pp 951–958

# 電気伝導度検出器と電荷検出器の比較

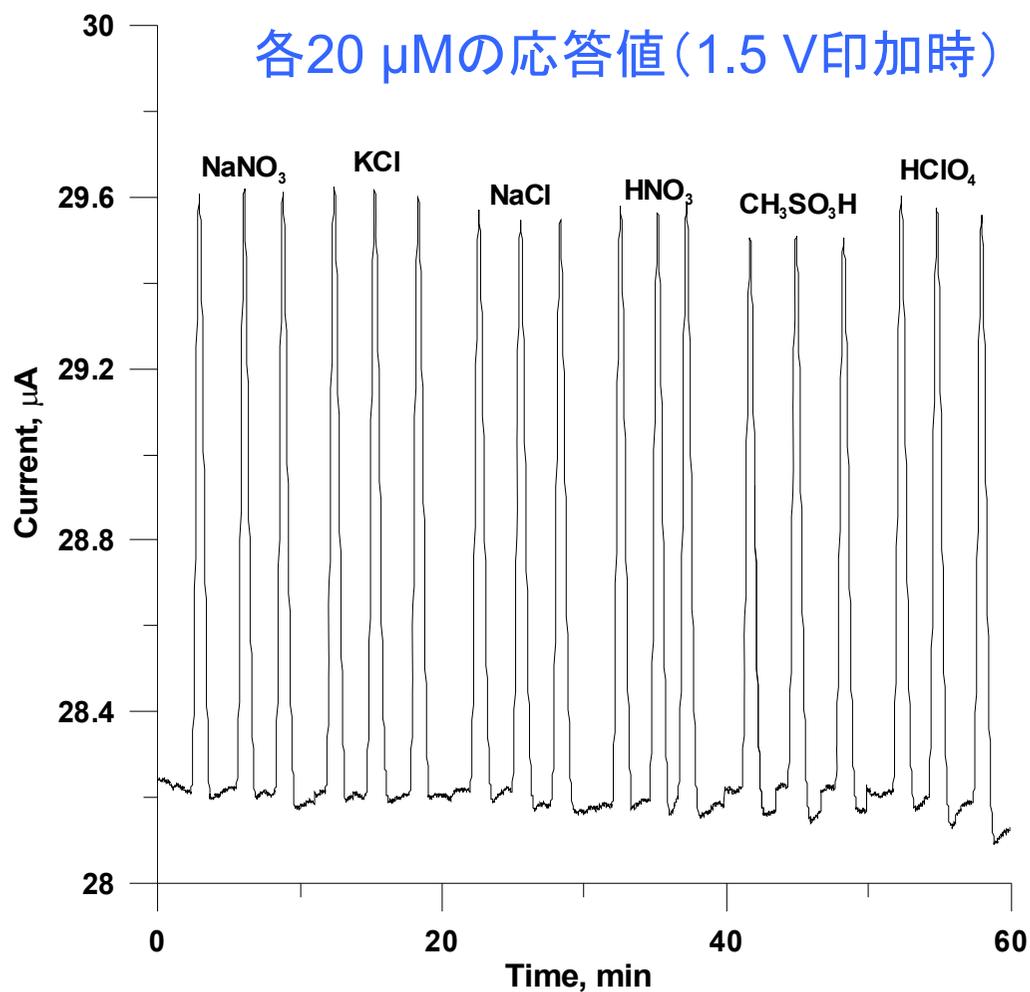
電荷検出器では有機酸の感度向上が期待できる



# 電荷検出器における検出原理



# 電荷検出器の応答

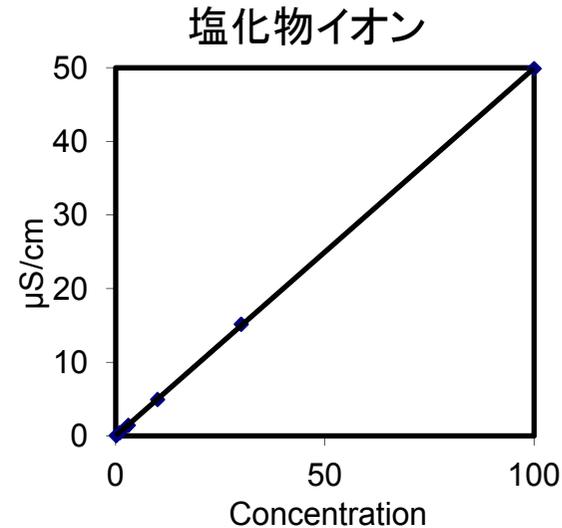
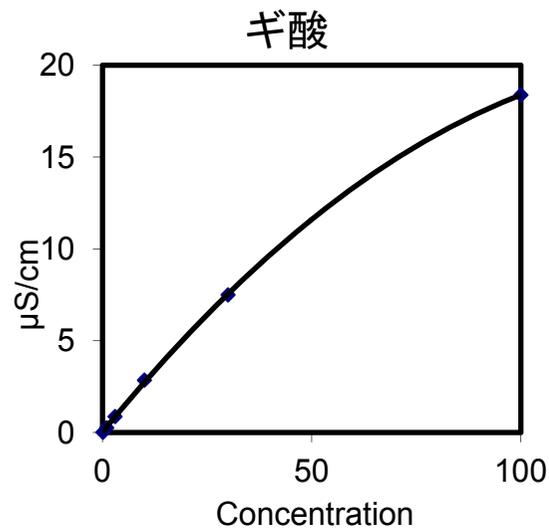
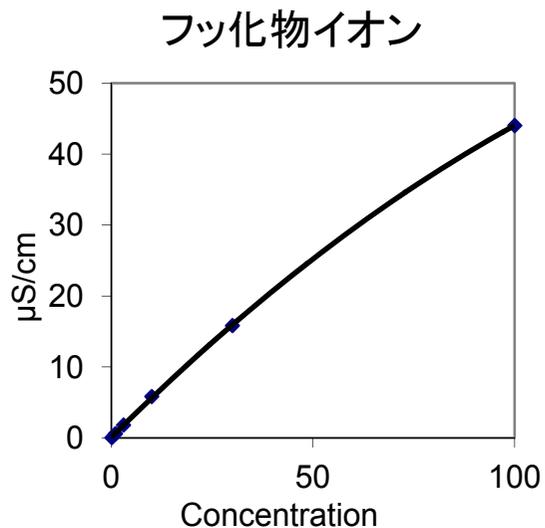


	電気伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{mM}$ )	電荷検出* ( $\mu\text{A}/\text{mM}, 1.5\text{V}$ )
NaNO <sub>3</sub>	121	1480
KCl	104	1480
NaCl	98	1475
HNO <sub>3</sub>	421	1475
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	380	1475
HClO <sub>4</sub>	418	1480

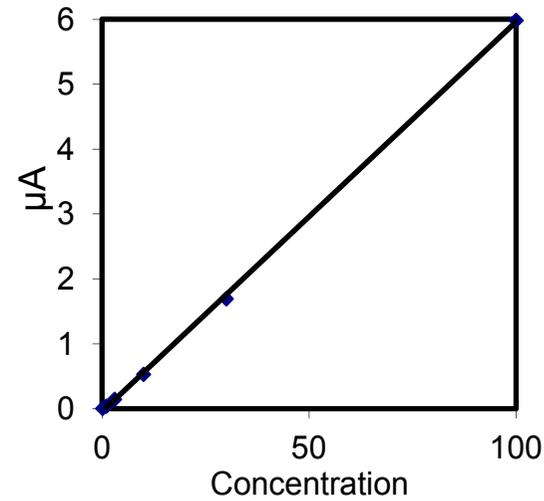
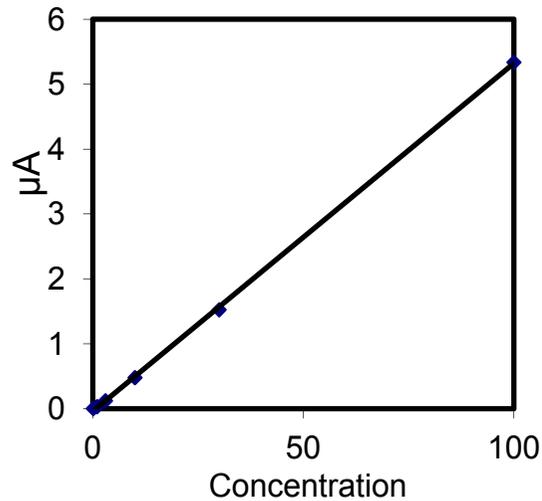
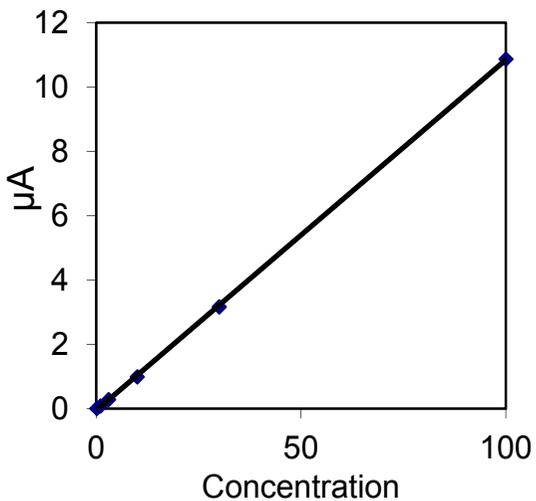
\*実測値

# 電荷検出器の特徴

電気伝導度検出



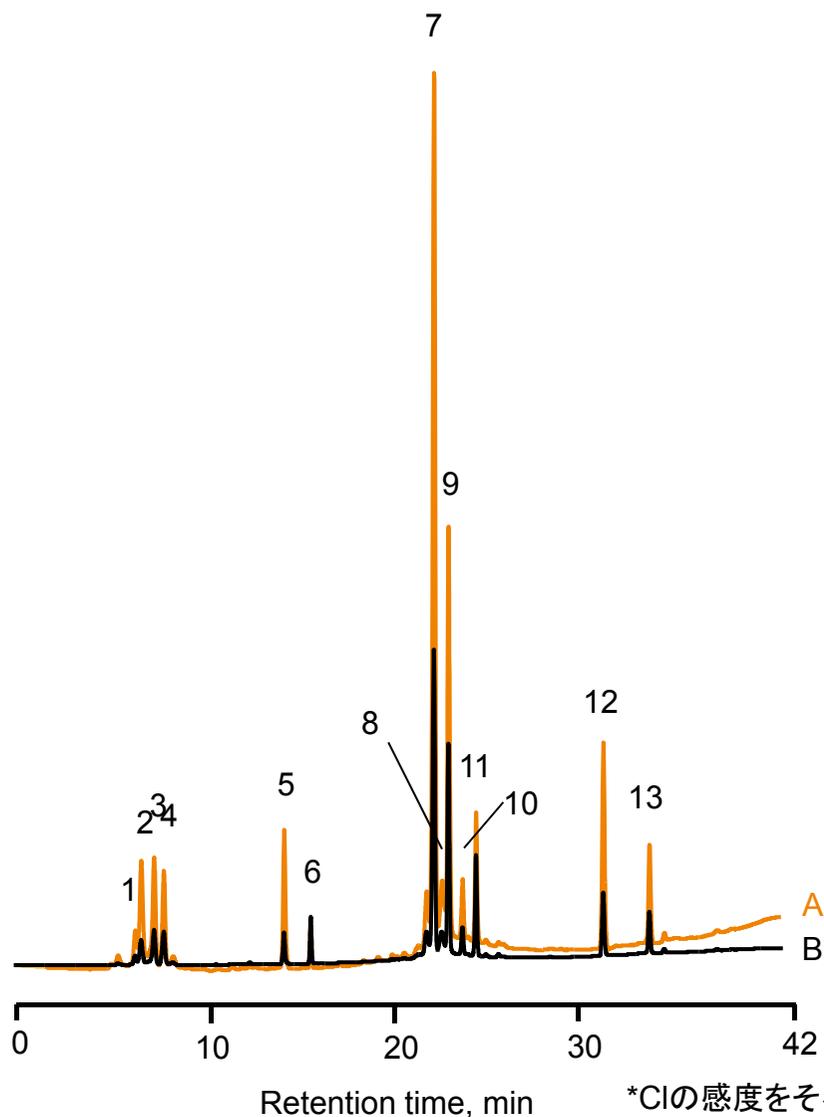
電荷検出



弱解離性分の直線性が改善

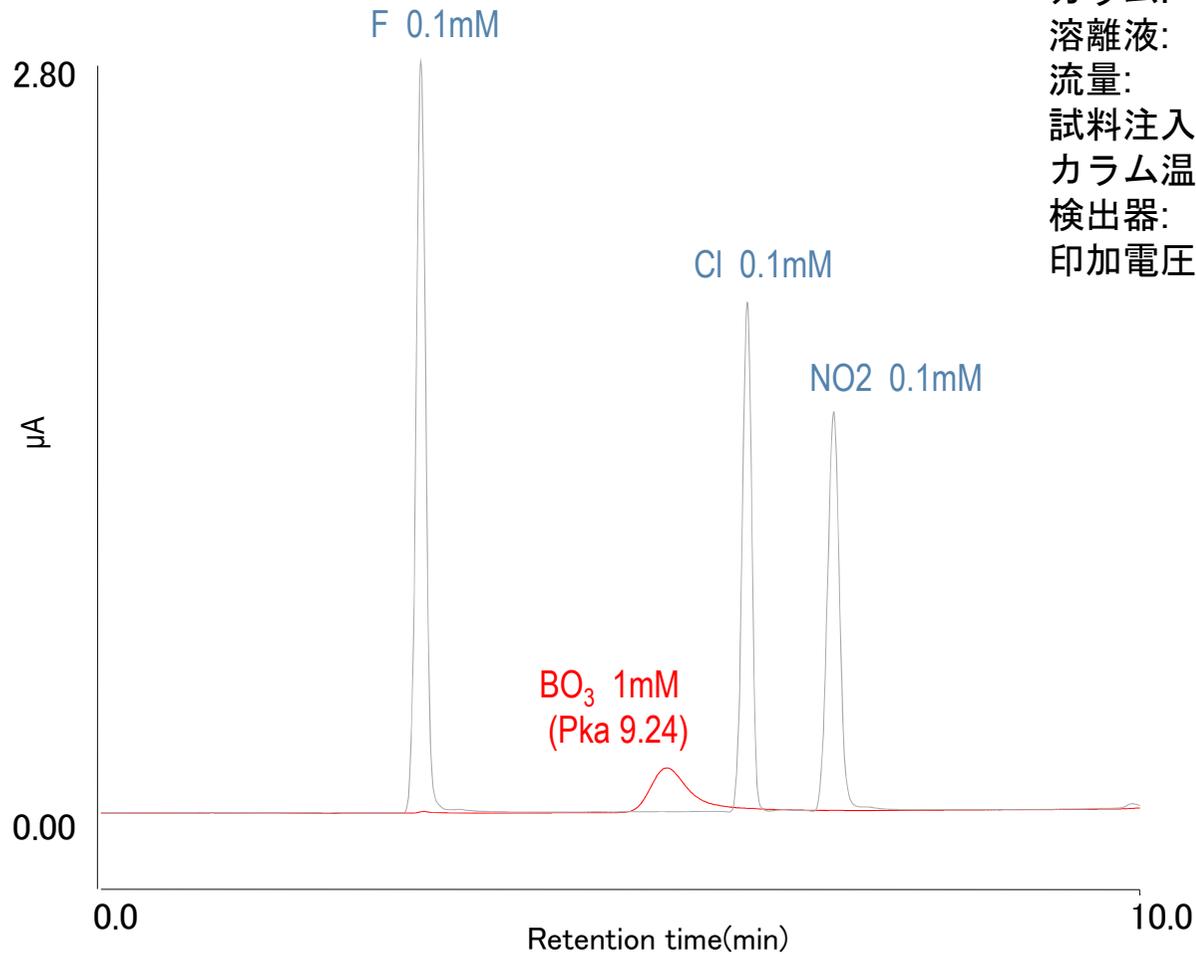
# 白ワイン 電気伝導度検出器 (CD) vs. 電荷検出器 (QD)

カラム: IonPac AS11-HC-4 $\mu$ m (0.4x250 mm)  
溶離液: 1-60 mmol/L KOH  
流量: 0.015 mL/min  
注入量: 0.4  $\mu$ L  
カラム温度: 30  $^{\circ}$ C  
検出: A)QD  
B)CD(サプレッサー使用)  
試料: 超純水で200倍希釈



1. キナ酸
2. F<sup>-</sup>
3. 乳酸
4. 酢酸
5. 吉草酸
6. Cl<sup>-</sup>
7. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
8. 炭酸
9. リンゴ酸
10. 未同定
11. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
12. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
13. クエン酸

# 弱解離物質の検出

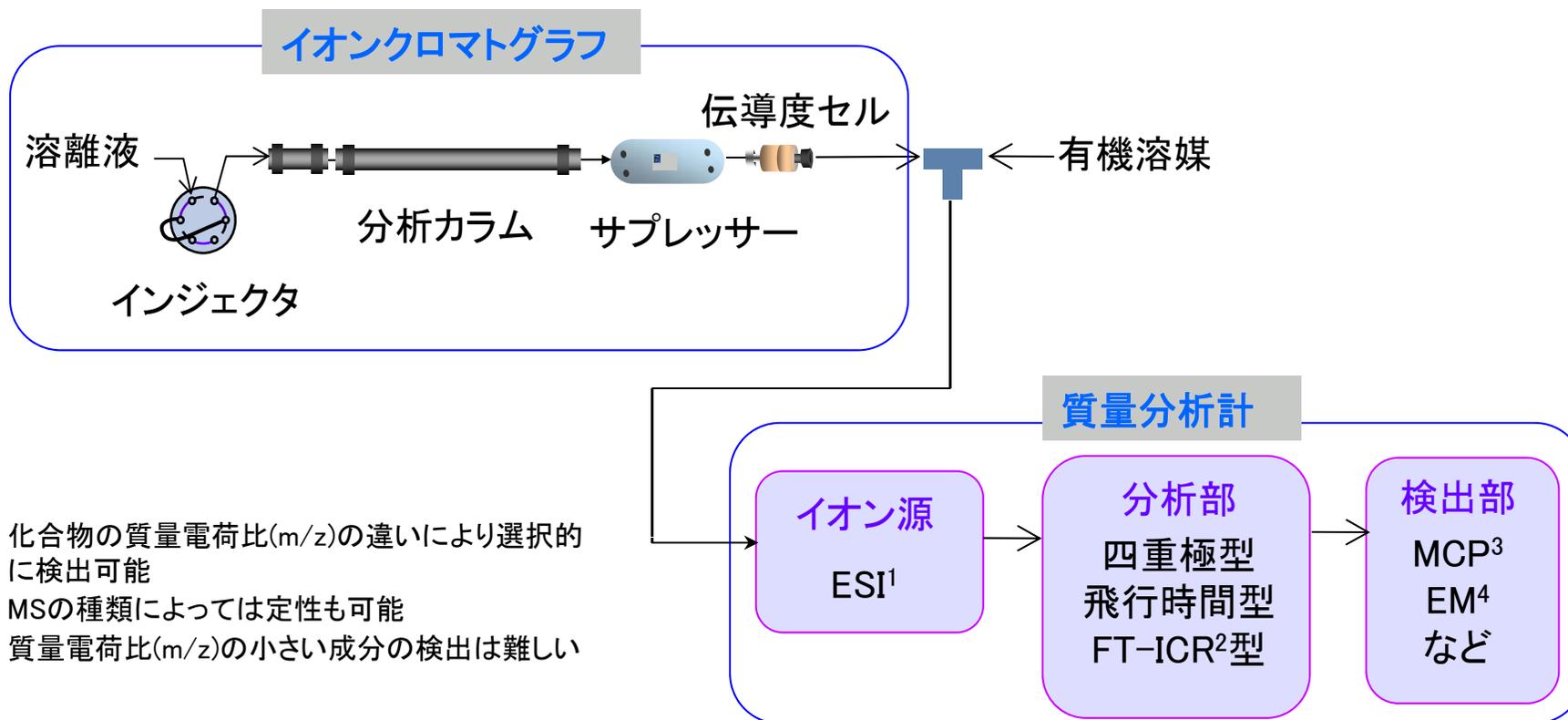


カラム: Dionex IonPac AS11-HC -4 $\mu\text{m}$   
溶離液: 5-60mMKOH  
流量: 0.015 mL/min  
試料注入量: 0.4  $\mu\text{L}$   
カラム温度: 35 °C  
検出器: 電荷検出器  
印加電圧: 12V

電気伝導度では検出できなかったホウ酸などの弱解離物質の検出が可能

# IC-質量分析計(MS)

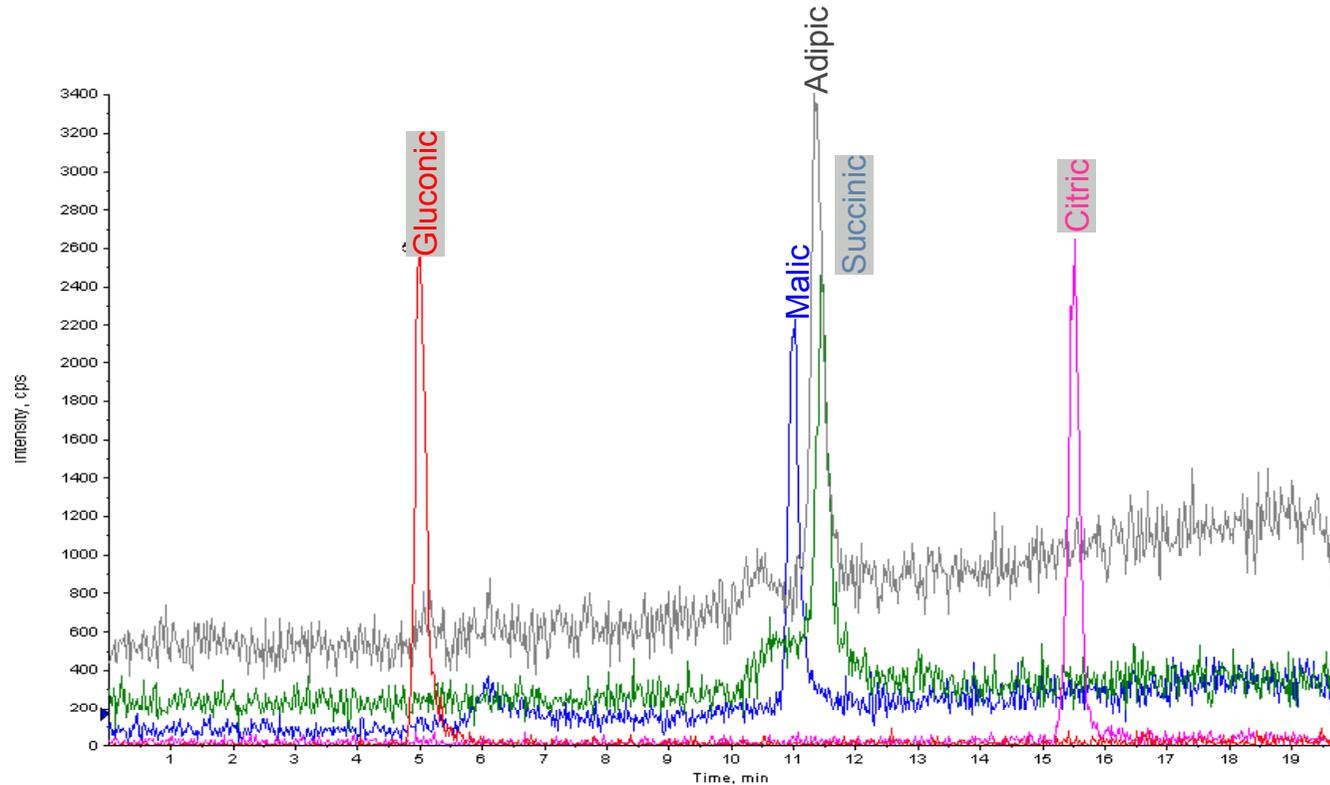
マイクロボアカラム、溶離液ジェネレータにより、より容易にMSと接続可能に



- 化合物の質量電荷比(m/z)の違いにより選択的に検出可能
- MSの種類によっては定性も可能
- 質量電荷比(m/z)の小さい成分の検出は難しい

1. ESI: エレクトロスプレーイオン化
2. FTICR: フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型
3. MCP: マイクロチャンネルプレート
4. EM: 電子増倍管

# IC-MSによる有機酸 1ppbの測定例



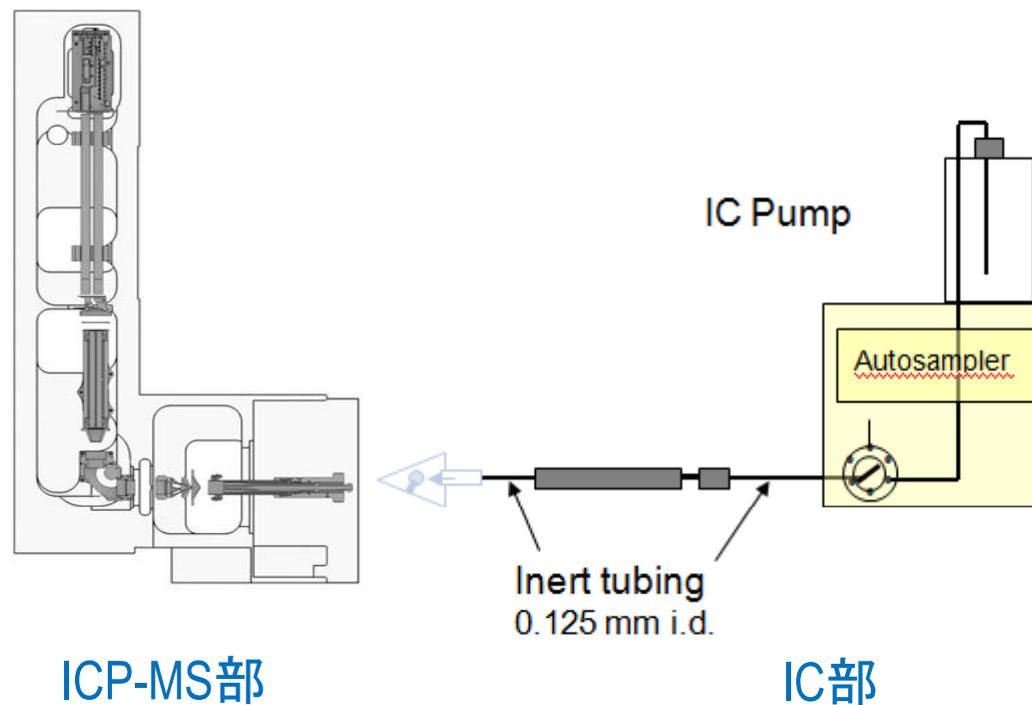
イオンクロマトグラフ:	カラム:	IonPac AG20/AS20 (2 mm I.D.)
	溶離液濃度:	10-60 mmol/L KOH (溶離液ジェネレータ使用)
	溶離液流量:	0.25 mL/min
	サプレッサ:	ASRS
	ポストカラム液:	90 % アセトニトリル, 0.2 mL/min
	試料導入:	25 $\mu$ L
マスペクトロメトリ:	四重極MS/MS, イオン源温度:	600 $^{\circ}$ C

# Dionex ICS-5000 + iCAP Qc システム

---



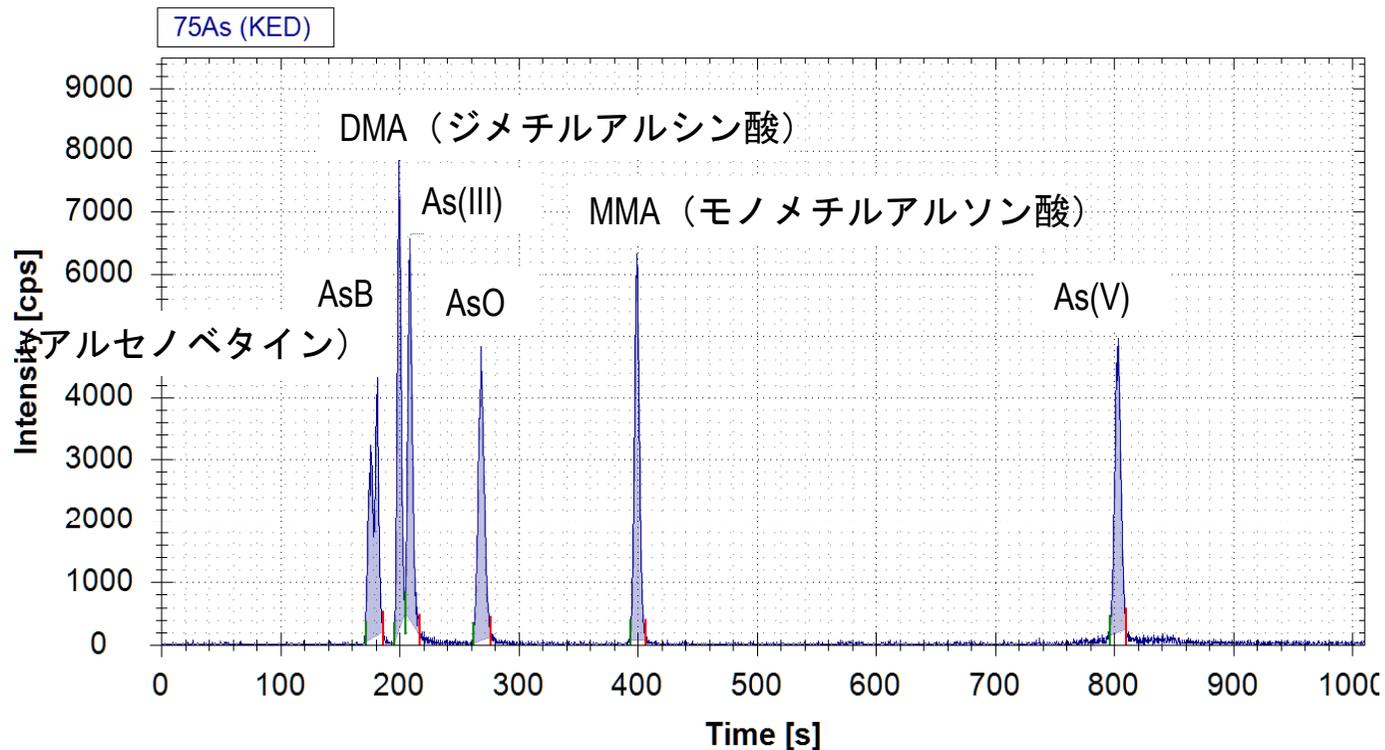
# IC-ICP-MSの構成



- ICの検出器としてICP-MSを用いる手法
- ICの出口配管をICP-MSのネブライザーに接続するだけ

# IC+ iCAP Qc のデータ(As)

- As 標準溶液濃度: 0.45 ppb
  - 6 つの化学種を分離
  - 感度: ~8,000 cps / ppb
  - 所要時間: ~15 分
- IC条件:
    - カラム: Dionex IonPac AS7 (2x250mm)
    - 溶離液: 20-200 mM 炭酸アンモニウム
    - 流量: 0.3 mL/min
    - 注入量: 20  $\mu$ L



# Dionex ICSラインナップ

**ICS-900**  
コンパクトシステム

**ICS-1100**  
ベーシックシステム  
・カラムオープンオプション

**ICS-1600**  
標準システム  
・LCDパネル付  
・カラムオープン付

**ICS-2100**  
アドバンスドシステム  
・LCDパネル付  
・カラムオープン付  
・溶離液ジェネレータ付  
・IC-MS, IC-ICP-MS対応

**NEW ICS-4000**  
HPICキャピラリーシステム  
・カラーLCDパネル付  
・Cap専用機  
・溶離液ジェネレータ付  
・CD/QD/ED検出器選択可能

**ICS-5000+**  
高性能システム  
・モジュラータイプ  
・恒温槽内蔵  
・キャピラリーIC対応  
・溶離液ジェネレータ装備可能  
・糖質アミノ酸分析対応  
・IC-MS, IC-ICP-MS対応

# Dionex イオンクロマトグラフに関するお問い合わせ

URL; <http://www.thermoscientific.jp/IC/index.html>

The screenshot shows the Thermo Scientific website interface. At the top left is the Thermo Scientific logo. To the right is a Google Custom Search bar with a '検索' (Search) button. Below the search bar is a navigation menu with links for '会社案内', '製品案内', 'アプリケーション', 'イベント情報', 'キャンペーン情報', 'ニュース', 'サポート', and 'お問い合わせ'. The main content area features a large image of several Dionex IC systems. Below this image is a section titled 'イオンクロマトグラフ (IC)' with a brief description: 'Dionexイオンクロマトグラフは、1975年に世界で初めて発売して以来30年以上にわたり、世界中で広くご使用、いただいているブランドです。イオンクロマトグラフ、カラム、サプレッサーを含めたトータルでの開発をおこない、幅広いアプリケーションが実現できることはもちろん、完全自動化、高速化などの機能面でのニーズにも対応します。' Below the text is a sub-section 'イオンクロマトグラフ' with a list of product links: 'イオンクロマトグラフシステム Dionex ICS-5000+', '糖質・アミノ酸高感度分析システム Dionex ICS-5000+', 'キャピラリーイオンクロマトグラフシステム Dionex ICS-4000', and 'イオンクロマトグラフシステム Dionex ICS-1100/1600/2100'. On the left side of the page, there are several utility links: 'お問い合わせ', 'MSDS製品リスト', 'イベント情報' (listing '水道法ワークショップ 2014'), 'キャンペーン情報' (listing 'Dionex ICS1600 溶離液ジェネレーター お試しキャンペーン' and 'Dionex ICS-900 アカデミア研究応援キャンペーン'), and 'トレーニング + サポート' (listing 'カスタマートレーニングコース', 'FAQ: よくあるご質問', and 'IC アプリケーションノート').

お客様専用フリーダイヤル 0120-753-670