

非接触型電気伝導度検出器の流れ分析への応用

株式会社 小川商会 樋口 慶郎

フローインジェクション分析法 (FIA) は、これまでハードとソフト両面の進歩に伴って、化学分析の高度化及び現場分析の効率化などに大きく寄与してきた。例えば検出器をみても、吸光、蛍光、化学発光はもとより、電気化学や ICP、ICP-MS など既存の様々な検出系が FIA に適用できるようになって、感度や選択性の向上につながっている。そんな中で、キャピラリー電気泳動法 (CE) の検出器として開発された、非接触型電気伝導度検出器 (C⁴D) が、近年、流れ分析法にも応用されるようになってきた。C⁴D は、PTFE、PEEK やフューズドシリカなどの材質のチューブに、作用電極とピックアップ電極の2つの電極を Fig.1 のように配置して構成されている。電極の形状はワイヤ状や管状のものが主に使われている。測定原理は、まず作用電極に交流電圧をかけて試料 (液体流れ) に高周波電磁シグナルを照射する。このシグナルはチューブ壁を通過して試料中のイオン性物質に当たることで電流が変化し、ピックアップ電極でこのシグナルを受け取り、増幅処理され、電圧シグナルに変換して電気伝導度として記録される。この時、電極間にファラデーシールドを配したり、照射周波数の最適化を行うことで、浮遊容量をできるだけ小さく保つように工夫されている。C⁴D は、これまで主として CE の検出部として利用されてきたが、近年、マイクロチップ上で電気伝導度検出するためのデバイスとしても利用されるようになり、さらに、IC、HPLC 及び FIA の分野にも適用範囲を広げてきている。また、検出対象も無機イオン性物質のみならず、有機性イオン物質や生化学関連物質にまで応用範囲は拡大してきている¹⁾。C⁴D では、電極をキャピラリーチューブに装着するだけなので、配管の外部に設置することができ、液体流れと直接接することがないことを最大の特長として挙げることができ、電極自体の汚染や消耗がほとんどない。また、デッドボリュームは全くない。チューブのどの位置にも設置できるため、他の検出器との併用も可能である。一方、化学反応を伴わないため、すべてのイオン種について検出できる可能性がある代わりに、検出における選択性は乏しいので、分離系を組み合わせる方法がこれまで多く報告されてきた²⁾。

基本的に分離カラムなどを用いない FIA の分野では C⁴D は、これまであまり利用されることはなかった。しかし近年、FIA においてもクロマトグラフィーの分離技術の導入や種々の FIA ならではの分離前処理技術は進歩して

おり、これらと FIA を組み合わせることで、C⁴D を検出部として有効に利用できる環境は整った。最近、溶存する炭酸イオンをガス拡散法で吸収液の流れに分離し、下流の C⁴D 検出器で計測することで、指示薬や発色試薬を使用することなく水中の溶存総炭素量を定量する方法が報告された²⁾。この方法では、ガス透過後の吸収液中には炭酸イオンしか存在しないことをうまく利用している。また、PTFE チューブに2本のワイヤ電極を、それぞれ方向を変えて配置したり、管状電極を利用して3種類の検出セルを試作して検討を加えている。一方、化学種の違いによる検出感度の差が小さいという C⁴D の特長を利用して、植物油中の遊離脂肪酸の定量法が報告された³⁾。流路はシングルラインで構成され、試料は注入された後に、HPLC で用いられる C18 カラムを通過して、そのまま C⁴D 検出器に導かれるという、きわめて単純な流路である。検出限界は 0.28 及び 0.85 mg/L と高感度な方法で、実際に各種植物油中の遊離脂肪酸が測定され、その結果は非水滴定法を採用している公定法とよく一致し、十分実用に供することのできる方法であるとの評価である。さらに、シーケンシャルインジェクション分析法 (SIA) のでも、CE と組み合わせる形で C⁴D を利用した応用例が報告されており、無機陽イオン、陰イオンの分離定量⁴⁾や自動モニタリングへの応用などが報告されている⁵⁾。

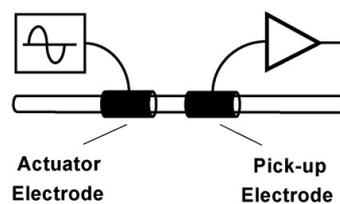


Fig. 1 C⁴D 検出セルの構成

- 1) P. Kubáň, P. C. Hauser: *Anal. Chim. Acta*, **607**, 15(2008).
- 2) Z. Hoherčáková, F. Opekar: *Anal. Chim. Acta*, **551**, 132(2005).
- 3) A. Makahleh, B. Saad: *Anal. Chim. Acta*, **694**, 90(2011).
- 4) T. D. Mai, P. C. Hauser: *Talanta*, **84**, 1228(2011).
- 5) T. D. Mai, S. Schmid, B. Müller, P. C. Hauser: *Anal. Chim. Acta*, **665**, 1(2010).