総 説

等速電気泳動法の基礎と工業化学
分野への応用

八 木 孝 夫

株式会社 島津製作所計測本部分析センター
(京都市中京区西ノ京桑原町1番地) Isotachopheresis and Its Application to Industrial
Chemistry

Takao YAGI

Analytical Application Laboratory, Shimadzu Corporation
(1, Nishino-kyo Kuwabara-cho, Nakakyo-ku, Kyoto)

1 はじめに

等速電気泳動法は各種イオンの分離分析に有効な方法として評価されている。本法の歴史は古く、原理は1897年の Kohlrausch¹⁾ のイオン移動理論にさかのぼる。応用面では1928年の Kendall²⁾ らによる希土類元素の分析が最初となる。その後、1960年代まで、大きな発展は見られない。1963年の Konstantinov³⁾ らによる細管を用いた等速電気泳動装置の考案と、1967年の Martin と Everaerts⁴⁾ による熱電対検出器を装着した装置の開発は、今日の細管式等速電気泳動装置の基礎を確立したといえる。1973年に(株)島津製作所とスウェーデンの LKB 社が実用的な装置を開発して以来今日まで、この2社の製品が市販されており、約700台が世界中で稼動していると推定される。

等速電気泳動法は、ガスクロマトグラフィー(GC)や液体クロマトグラフィー(LC)に次ぐ第3の分離分析法として期待されている。その特長はGC、LCに対して、1)イオンのみが選択的に、試料中から抜けでるため、前処理が軽減される。2)充てん剤や移動相が不要で、劣化や消耗も少なく経済的である。3)GCで行われる誘導体化処理が不要で、直接分析できる。4)LCに不適なエマルジョン化した試料、吸着性の大きい試料、高分子物質及び無機物質などが簡単に分析できる。

適用試料は、無機イオン、有機酸、アミノ酸、ペプチド、タンパク質、核酸、抗生物質、アルカロイド、アミン、界面活性剤及びキレート物質などで、応用分野も工業化学、食品、医薬品、生化学及び環境化学など多岐にわたっている⁵⁾。

本稿では等速電気泳動法の原理、装置、分析法及び工業化学分野の応用例を中心に述べる。

なお、本法の各論については成書^{6),7)}にゆずる。

2 原 理

等速電気泳動法は、従来の電気泳動法と同様に、易動度差によりイオンの分離を行うが、電解液に、従来法にない特徴が見られる。分析対象イオンよりも、高易動度の同付号イオン(リーディングイオン)を含む電解液(リーディング液)と、低易動度イオン(ターミナルイオン)を含む電解液(ターミナル液)が、断面の一樣な管内に、境界面を形成して充てんされる。試料液を図-1(a)のように両電解液の境界面に導入する。分析対象イオンが、リーディング液側に泳動されるように、管の両端に設けられた、電極の正負を定める。分離初期の試料ゾーン内の各イオンは均一に混合しており、定電流を通電すると、電気抵抗に応じた電圧を、一樣に受ける。イオン速度は、易動度と電位こう配の積で規定され、一樣な電圧下において高易動度イオンは速く、低易動度イオンは、ゆっくり泳動される。この結果、分離が進行し、高易動度イオン程先に抜け出て、単独イオンゾーンを形成する。分離終了まで各イオンの泳動速度は相違しているが、イオン間は開くことなく連続的に泳動される。各イオンが易動度差による間隔を生じないように、電位こう配が分離終了まで変動する。図-1(b)のように完全分離された単一(等易動度)イオンのゾーン内は、均一な濃度に調節され、図-1(c,d)のように易動度に応じた電位こう配が形成され、等速度で泳動される。

分離後の各イオンの濃度は、試料中の初期濃度にかかわらず、Kohlrausch¹⁾の式(1)に従って、初期濃度の高い場合は希釈され、低い場合は濃縮される。すなわち、試料中のイオン濃度に応じて分離後のゾーン長さが比例する。そのため、ゾーン長さから、定量が可能となると

図-1 等速電気泳動法の原理

ともに、定電流時における定濃度（定抵抗）ゾーンの電位こう配は一定であり、電位こう配値から、定性が可能となる。

$$\frac{C_A}{C_L} = \frac{m_A}{m_A + m_R} \times \frac{m_L + m_R}{m_L} \quad (1)$$

ただし

C_L : リーディングイオンの濃度 (geq/l)

C_A : 試料イオンの濃度 (geq/l)

m_L : リーディングイオンの易動度 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

m_A : 試料イオンの易動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)

m_R : カウンターイオンの易動度 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}$)

3 装 置

細管式等速電気泳動装置は、1) 電極槽、2) 試料室、3) 泳動管（キャピラリーチューブ）、4) 検出器、5) 恒温槽、6) 定電流電源から構成されている。図-2 に構成を、図-3 に装置の外観を示す。

図-2 細管式等速電気泳動分析装置構成図

3.1 電 極 槽

リーディング及びターミナル電極槽から成り、電極の正負が選択できる。泳動中に、電極槽内の濃度が変化しないために、泳動管の 10 倍以上の容積を必要とする。槽内で、生成される固形物が泳動管内に、混入するのを防止するため、フィルターで仕切られている。槽の材質に絶縁性、耐薬品性の高いテフロンが用いられ、電極に、白金を採用している。

3.2 試 料 室

試料室は、リーディング液とターミナル液の境界面を作り、試料を両電解液の境界面に、導入できる構造になっている。一般に試料はマイクロシリッジにより、セプタムを介してターミナル電極側チューブに導入される。導入量はチューブ径、長さを変えると、任意に選べる。通常は、試料濃度に応じて、0.1~100 μl を導入する。

3.3 泳動管（キャピラリーチューブ）

キャピラリーチューブの内径、長さ、材質は分離能を左右する。チューブ径は、細い程、拡散が少なく、ジュール熱の放熱も良く、ゾーンの乱れも少なく、高分離を期待できる。しかし電気抵抗の増大、試料負荷量、送液性などに、問題が生じる。一般に内径 0.5 mm、長さ 20~80 cm のテフロン (PTFE) やフッ化エチレンプロピレン (FEP) 製のチューブが使用されている。最近では、内径 1.0 mm と 0.5 mm のチューブを直列に接続し、太いチューブで粗分離を行い、のち、細いチューブで精密分離される。太いチューブの採用は、分離容量を高め、電気抵抗の上昇を抑え、大電流泳動を可能とし、泳動時間を短縮できる。これをプレカラム方式と呼んでいる。

3.4 検 出 器

現在、市販されている検出器は、熱検出器 (TD)、紫外線吸光検出器 (UVD)、電位こう配検出器 (PGD) 及び導電率検出器 (CD) である。

TD は、定電流泳動時に、発生するジュール熱が、各ゾーンの電気抵抗に比例するので、その差をチューブ外壁に、密着して取り付け、示差熱電対により、測定する方法である。他の検出器に比べて、感度、分解能が低く、モニターとして用いられている。UVD は、泳動管に直角に設けられた光路を、各イオンが通過するとき、UV 吸収を有するイオンのみを選択的に検出する。感度、分解能も高く、定性的にもすぐれているが、反面、UV 吸収の近いイオンが、隣接して泳動される場合、イオン相互間の区別が不明になる。このため、他の検出器との併用が望ましい。

PGD は、イオンの易動度起因する電位こう配を、泳動管内部に埋め込まれた、2 極間の電位差として検出する。感度は 1×10^{-10} グラム当量で、分解能も高い。電位こう配値から易動度ならびに pKa が求まり、物質

の同定に有効である。CD は、2 枚の電極にはさまれた溶液の比抵抗を求めるものである。感度、分解能は PGD と同等である。各イオンを比抵抗の差として検出するので、必ずしも易動度を反映しておらず、同定手段として弱い。

3.5 恒温槽

易動度は温度に影響されやすく、泳動中に温度の変動を小さくする必要があり、恒温槽を設けている。槽内には試料室、泳動管及び検出器が収められ、温度分布を良くするため、熱媒体を入れることができる。

3.6 定電流電源

等速電気泳動装置は、電流の安定性の高いものを要求される。定性、定量の精度は安定性に左右される。市販の装置の電源は、最高電圧 25 kV、電流 500 μ A の容量で、安定性も高い。

3.7 付属装置

等速電気泳動装置の機能を生かすために、付属装置が開発されている。その一つに分取装置がある。泳動管内で分離されたイオンを、系外に取り出す手段として、マイクロシリンジ方式と、セルロースアセタート膜展開方式が実用化されている。マイクロシリンジ方式は、電位こう配検出器と一体構造のセプタム形分取口を設け、検出器を通過した目的イオンが分取口に到達したとき、泳動を停止し、分取口にマイクロシリンジを挿入して、目的イオンを吸出する。分取した溶液を試料として、同一条件あるいは異種条件で精密分析を行うことができる。また他の分析機器にかけて、物質の同定を行うことも可能である。セルロースアセタート膜展開方式は、UV 検出器の後方に T 管を設け、泳動方向に対して逆流させたリーディング液と共に、泳動中の目的イオンを T 管より流出させ、T 管出口を一定速度で移動するセルロースアセタート膜上に展開する。この膜上に展開された物質は放射線活性や免疫学的手段により同定する。

図-3 島津細管式等速電気泳動分析装置
IP-2A 形

4 分 析 法

分析法で重要な要素は、1) 電解液の選択、2) 泳動条

件、3) 試料の処理、4) データ解析である。

4.1 電解液の選択

イオンの実効易動度は、電解液の pH、溶媒、カウンターイオンなどにより変化するので、適当な条件を選べば、イオンの相互分離も容易となる。電解液はリーディング液とターミナル液の 2 種からなる。リーディング液は、高易動度のリーディングイオンと、低易動度の反対符号（カウンター）イオンからなる。リーディングイオンは、陰イオン分析において主に、 Cl^- を使い、塩酸から供給される。陽イオン分析では、 K^+ を使い、水酸化カリウムや、酢酸カリウムから得られる。カウンターイオンは、リーディングイオンとの組み合わせで、緩衝能を有する液を構成する。一般にカウンターイオンの緩衝能を有する範囲は、 pK_a に関係しており、次のようになる。

$$\text{pK}_c - 0.5 < \text{pH}_L < \text{pK}_c + 0.5$$

ただし

pK_c : カウンターイオンの pK_a (酸解離定数)

pH_L : リーディング液の pH

陰イオン分析では、酸性領域において β -アラニンやヒスチジンを、塩基性領域で 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール（アメジオール）や、トリスヒドロキシメチルアミノメタン（トリス）を、よく用いている。陽イオン分析では、酢酸、グルタミン及びバリンなどをを用いている。

ターミナル液は、低易動度のターミナルイオンとカウンターイオンからなる。ターミナルイオンの易動度は、分析対象イオンよりも小さく、対象外イオンよりも大きいことを望まれる。陰イオン分析では、酸性領域でヘキサ酸を、塩基性領域で、 β -アラニンをよく用いる。陽イオン分析では、酸性領域でアデノシンや 6-アミノヘキサ酸を、塩基性領域でトリスやベタインを用いている。イオン種は対象イオンによって選択され、リーディングイオンほど固定化しない。カウンターイオンは、リーディング液ほど、重要視されていない。

電解液の濃度は、通常 10 mM 程度に調製される。理論的に、各イオンの分離後の濃度は、リーディングイオン濃度により規制されるので、高感度を目的とする場合に、低濃度のリーディングイオンを用いるとよい。しかし、実用的には 2 mM 以下では、 H^+ や OH^- の影響を受けやすい。また、電解液の電気抵抗が高く高電圧を要し、ジュール熱の増大により、対流拡散を生じ、分解能の低下につながるので用いない。50 mM 以上の濃度を用いると泳動時間が長く、実用的でない。カウンターイオンの濃度は、電解液の pH と緩衝能に関係する。通常、リーディングイオン濃度の 1~3 倍程度に調製される。

表-1 に電解液の組み合わせ例を示す。

表-1 電解液の組み合わせ例

システム	リーディング液	ターミナル液	対象物質
I	10 mM 塩酸 β -アラニン 0.1% トリトン X-100	pH 3.6 10 mM ヘキサノ酸	pH 3.4 有機酸 ヌクレオチド 酸性アミノ酸 スルホン酸
II	10 mM ヒスチジン-塩酸 10 mM ヒスチジン 50% アセトン	pH 6.2 10 mM ヘキサノ酸	pH 3.4 硫酸化物 キレート剤 界面活性剤 フタル酸類
III	10 mM 塩酸 アメジオール 0.2% PVA	pH 8.8 10 mM β -アラニン 水酸化バリウム	pH 10.9 中性アミノ酸
IV	10 mM 塩酸 0.1% トリトン X-100	pH 2.0 10 mM トリス 塩 酸	pH 8.0 金 属
V	10 mM 酢酸カリウム 酢 酸	pH 4.3 10 mM ヒスチジン 酢 酸	pH 4.3 アミン類

4.1.1 pH

電解液の pH は、イオンの解離度に関係し、実効移動度の変化をとまなう。一般に pH がイオンの pKa 値付近にあると、わずかの pH 変化で実効移動度も変動し、分離に適した条件を得やすい。反面、電解液の pH が不安定な場合はデータの再現性も悪い。このため、電解液は緩衝能を要求される。特に、リーディング液の pH が分離に関係する。

4.1.2 溶 媒

通常の電解液溶媒には水を用いる。物質によっては、水溶液系電解液中で実効移動度差の小さい場合や、水に難溶な場合もある。このような場合は、溶媒に有機溶媒や重水を用いる。特に有機溶媒の効果は大きく、簡単に得られるところから汎用されており、移動度の接近した無機イオン^{8)~10)}や、水に難溶なフタル酸類¹¹⁾などの分析に利用されている。有機溶媒として、メタノール、エタノール、アセトン及びジオキサンなどの水に可溶な極性溶媒が 1~100% の任意の濃度で用いられている。良く採用されている濃度は 15~50% である。

4.1.3 カウンターイオン

リーディング液中を泳動するイオンは、リーディング液中のカウンターイオンと電気的に中和し、錯形成平衡にある。この場合、目的イオンの実効移動度は、錯形成平衡により、生成する錯体の電荷や安定度定数の影響を受ける。カウンターイオンに錯形成定数の異なるものを選び分けることにより、分離能が高まる。ハロゲンの分離に Cd^{2+} をカウンターイオンとして成功している¹²⁾。有機酸の分離に (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+}) をリーディング液に添加して効果を上げている¹³⁾。また、5'-ヌクレオチド

図-4 5'-ヌクレオチドの分離

は、図-4 (a) に示すように、一般的な電解液で分離できない。同じ電解液に塩化銅 (II) を添加し、銅 (II) イオンとヌクレオチドの錯体を形成させると、実効移動度が変化し、図-4 (b) のようによく分離する¹⁴⁾。全希土類元素を分離するために、2-ヒドロキシイソ酪酸 (HIBA) との錯体効果を利用している¹⁵⁾。今後、この手法はますます発展すると考えられる。

4.1.4 粘 性

各イオンは分離後、互いに明確な境界面を形成し泳動されるのを理想とする。実際には、拡散などにより不明確な場合もある。拡散による乱れを防止するため、電解液の粘性を大きくすると効果がある。粘性剤として、ポリビニルアルコールの有効性が認められている¹⁶⁾。その外には、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロースなどが用いられている。

4.2 泳動条件

通常、分析時間が 10~30 min で終了するように、泳動電流、電解液濃度、チューブ長さ及び試料濃度を設定する。例えば、リーディングイオン濃度を 10 mM、泳動チューブ 200 mm $\times$ i.d. 0.5 mm、泳動電流 100 μA 、試料濃度 10 mM のものを 1 μl 導入すると、分析時間は約 15 min である。ただし、分析時間は限定されるものではない。

4.3 試料の処理

等速電気泳動の試料は、液状でなければならない。固体試料は、水、アルコール、アセトン及びリーディング液の溶液とする。液体試料は、直接、希釈、濃縮、汙過、遠沈及び抽出など必要に応じて行う。乳化試料は直接導入する。気体は吸収液とする。これらの溶液濃度は、10 mM 以下が望ましく、濃度比が 1:1000 以上ある試料は、高濃度成分の除去を必要とする。試料液と電解液が接触して沈殿を生じる場合や試料液の pH が 2~12 をはずれる場合は、あらかじめリーディング液と混合するとよい。希薄な試料は、電気抵抗を減じるため、あらかじめカウンターイオンを溶解させておく。

4.4 データ解析

電位こう配検出器によって得られたデータ解析法について述べる。

4.4.1 定性分析

等速電気泳動で分離された各ゾーンは、構成イオンの易動度に応じた電位こう配値を示すので、標準物質のその値との一致により同定できる。この電位こう配値は、一般性のある指標として、式 (2) で示す PU 値 (Potential Unit Value)¹⁷⁾、式 (3) で示す P_R 値 (Potential Gradient Ratio Value)¹⁸⁾ あるいは IRM (Inverse Relative Mobility)¹⁹⁾ 及び式 (4) で示す R_E 値 [Ratio of Potential Gradient(E)]²⁰⁾ を採用している。PU 値は、標準物質と比較して定性を行う場合、“ばらつき”も少なく安定した指標になる。しかし、易動度を求めたり、個々のイオンについて、pH と易動度の関係を求めるのに難がある。一方、 P_R 値や R_E 値は、イオンの易動度を求めるのに適している。一般に、リーディングイオンは等速電気泳動で採用している pH 領域で全分離しており、pH 変動による易動度の変化が少ない。故に、 P_R 値にリーディングイオンの易動度を乗じれば、目的イオンの易動度が求まる。また、 R_E 値は除すればよい。この場合、0 電位の安定性が重要である。実際には変動が生じるので、易動度の既知物質を内部標準物質として試料に添加し、リーディングイオンの易動度との相対比から、0 電位を定めている。

$$PU \text{ 値} = \frac{P_{si} - P_L}{P_T - P_L} \quad (2)$$

$$P_R \text{ 値} = \frac{P_L}{P_{si}} \quad (3)$$

$$R_E \text{ 値} = \frac{P_{si}}{P_L} \quad (4)$$

電位こう配値は、図-5 のようにチャート紙上の長さで代用する。

図-5 定性分析

ただし、

P_{si} : 試料ゾーン (i 番目) の電位こう配

P_L : リーディングイオンの電位こう配

P_T : ターミナルイオンの電位こう配

4.4.2 定量分析

等速電気泳動では、試料の初期濃度にかかわらず、リーディングイオンの濃度に支配され、一定濃度に調節されるので、各イオンのゾーン長はその濃度に比例する。そのため、定量は標準物質とゾーン長を比較し、絶対検量線法、内部標準法及び添加法などを用いて行う。ゾーン長は、図-6 に示すように、チャート上に描かれた電位こう配の微分曲線のピーク間距離で代用する。

図-6 定量分析

5 工業化学分野への応用

我が国における細管式等速電気泳動装置の稼働台数の約半数が、工業化学分野で利用されている。しかし、この分野での応用に関する報告は非常に少ない。

本稿では、筆者らの研究室で検討したいくつかの工業化学関連物質の分析例²¹⁾を紹介する。

5.1 界面活性剤

界面活性剤は分子中の親水基の種類により、アニオン性、カチオン性及び非イオン性に分類される。等速電気泳動で分析対象となるものはイオン性である。

界面活性剤の用途の過半数を占める、家庭用合成洗剤の分析例を図-7に示す。家庭用洗剤は、衣料品、家具、住宅、食器、野菜用など用途によって分けられているが、いずれも、アルキルベンゼンスルホン酸系で、陰イオンとして分析可能である。スルホン酸基を有する界面活性剤は、その製造上不純物として、硫酸イオン (HSO_4^- または SO_4^{2-}) が混入しやすい。硫酸イオンと界面活性剤を同時に分析することは、品質管理上も必要となる。これらの分析条件として、リーディング液の pH を 5~6、溶媒にアセトンやメタノールを 30~50% 添加すると、良好な結果が得られる。しかし、界面活性剤によっては、硫酸イオンと易動度の接近しているものもあり、分離しないこともある。このようなものについては、水系電解液に 0.02 M CaCl_2 を添加すると硫酸イオンのみを測定でき、界面活性剤の易動度は小さく、分析上影響しない。リーディング液の pH を 3~4 とし、有機溶媒を添加した系にすると、界面活性剤のみが分析可能となり、硫酸イオンの影響を受けなくなる。

試料：弱アルカリ性、陰イオン系粉末合成洗剤の水溶液
 リーディング液：0.01M ヒスチジン塩酸塩
 0.01M ヒスチジン
 +アセトン (1+1)
 ターミナル液：0.01M ヘキサン酸
 キャピラリーチューブ：20cm×i.d. 0.5 mm
 泳動電流：50 μ A

図-7 界面活性剤の分析例

排水中のアルキルベンゼンスルホン酸の分析や 2-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の分析にも有効である。

現在のところ、アニオン性界面活性剤の分析例が多く、カチオン性や両性については、例が少ない。

5.2 染料、色素

染料の種類は数千にも及び、等速電気泳動分析に適したものも多いと考えられるが、その応用例は少ない。黒色や青色のスルホン基を有する染料が、リーディング液の pH を 3.6 と酸性側に保ち、分離できる。その他の応用として、染料中間物の分析があり、有効な手段となっている。例えば、図-8 にヒドロキシナフタレンモノ、ジ、トリスルホン酸の分析例を示す。この物質は、254 nm の紫外線を吸収するので、紫外線吸光検出器 (254 nm) と電位こう配検出器を用いて検出すると、同定がより正確になるとともに、微量の不純物のチェックもできる。この外、ナフタレンスルホン酸、アミノナフタレンスルホン酸及びアミノヒドロキシナフタレンスルホン酸が同一条件で分析できる。このように、スルホン酸系の環式中間物の分析に有効である。また、アゾ染料のメチルレッドのようにカルボキシル基を有するものは、スルホン酸系よりも易動度が小さいので、塩基性 (pH 8.5 ~ 9.0) の電解液を用い、陰イオンとして分析できる。ブロムフェノールブルーやブロムクレゾールブルーなどのフェノール系でハロゲンを含むもののものが、メチルレッドと同一条件で分析できる。陽イオンとして分離するメチレンブルーは、リーディング液に水酸化バリウムとバリンを組み合わせた pH 9.5 を、ターミナル液にトリスと塩酸から成る pH 8.0 を用いると分析できる。

1. 6-Hydroxy-2-naphthalenesulfonic acid
2. 7-Hydroxy-1,3-naphthalenedisulfonic acid
3. 7-Hydroxy-1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid

試料：ヒドロキシナフタレンモノ、ジ、トリスルホン酸水溶液
 リーディング液：0.01M 塩酸
 β -アラニン pH 3.6
 0.1% トリトンX-100
 ターミナル液：0.01M 酢酸
 キャピラリーチューブ：4 cm×i.d. 1.0 mm+10 cm×i.d. 0.5 mm
 泳動電流：200 μ A (4 min) $\rightarrow$ 100 μ A

図-8 ナフトールスルホン酸の分析

5.3 写真

写真関連物質として、現像液中のヒドロキノンの分析やゼラチン中のアルカリ及びアルカリ土類金属の分析¹⁰⁾が行われている。その他、チオ硫酸ナトリウムやジアゾ写真で用いられるカップリング剤として、フェノールやナフトールが知られており、これらの分析にも有効である。

5.4 塗料

水性塗料やエマルジョン塗料で、アクリル系やアミンコートのものについて検討した。表面電荷の違いによる分離が可能である。粒子として泳動されるので、重量の影響を受けやすく、内径の太い泳動チューブでは、下部をどのように泳動される。内径 0.5 mm のチューブを用いると、試料間の差異や同一試料について、再現性の高いデータが得られる。

5.5 油

油は非イオン性のため、分析対象にならない。しかし、油中に生成、混入、添加されたイオン物質の分析はできる。圧延油は油と水の乳化物で、乳化剤が添加されている。長時間使用すると乳化剤の減少から、乳化状態が悪くなり、油と水が分離しはじめる。この乳化剤はイオン物質なので、分析対象となる。成分の定性、定量値から圧延油の劣化状態を知ることが可能となる。絶縁油を長時間使用すると、電気的絶縁性が低下する。このような油中には、イオン物質の混入されていることが多い。イオン物質を分析するため、油を直接、分析系に導入すると、試料部の電気抵抗の増大により泳動電流が流れにくくなる。分析にはあらかじめ油と水を混合し、さ

図-9 エンジンオイル中の陰イオンの分析

らに水を加えてイオン物質を水層に抽出のち、水層を導入して行う。使用目的によって芳香族酸の添加された油もあり、添加された芳香族酸の分析には、UV 検出器を用いると有効である。油に添加されるものには陰イオンのみではなく、陽イオンもある。切削油に添加されたモノエタールアミンが、油を直接分析系に導入して、分析できる。図-9 に使用前のエンジンオイル中の陰イオン (a) と、約 4000 km 走行後のエンジンオイル中の陰イオン (b) の分析例を示した。使用後は、多種多量の陰イオンの増加が見られる。陽イオンについても同様に増加している。

5.6 めっき液

めっき液中の成分で分析対象とされるものは、主金

試料：酒石酸、クエン酸、NTA、EDTA
及びリン酸の混合物
リーディング液：0.01M ヒスチジン-塩酸
0.01M ヒスチジン
ターミナル液：0.01M ヘキサン酸
キャピラリーチューブ：50cm $\times$ i.d. 1.0mm
泳動電流：100 μ A

図-10 有機酸及びキレート剤の分析

属、光沢剤、安定化剤及び還元剤などである。めっき浴中の主金属は、錯イオンとして存在することが多い。クロムめっき液中の CrO_4^{2-} や銀めっき浴中の $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ が分析できるとともに、錯イオンにならない遊離の金属イオンも分析できる。有機酸やキレート剤が図-10 に示すように、めっき液を直接または希釈して分析できる。化学めっき液中に還元剤として、添加されている次亜リン酸と亜リン酸がリーディング液の pH 5~6 の範囲で同時に分析できる。シアン、シアン酸及び炭酸イオンの同時分析には、pH 8~9 のリーディング液を使用する。

5.7 高分子物質

高分子イオン物質として、カルボキシメチルセルロース (CMC) やポリアクリル酸が分析できる。これらは陰イオンとして泳動される。分子量分布や置換基の数が異なったものも多く、分析泳動図は明確な階段信号として得られず、なだらかな上昇カーブとして描かれる。この様な場合のデータ解析は分割法²²⁾を用いて行う。例えば CMC において、エーテル化度の差が分割法を用いる事により、明らかに見いだせる。

5.8 その他

テレフタル酸ジメチル中の不純物分析に有効である。イオン性不純物の分析に際して、主成分のテレフタル酸ジメチルは非イオン物質のため、泳動されず影響しない。しかし、あらかじめ試料をアセトンに溶解後、リーディング液と混合させ、溶解度差から沈降するテレフタル酸ジメチルを遠心分離で除き、上澄みを得るための処理を行う。この上澄みを水-アセトン系溶媒の電解液を用いて分析する。

エステル中の遊離酸やモノ、ジエステルの分析に適している。シュウ酸エチル中のシュウ酸水素エチルとシュウ酸が、原料の 100 倍希釈液を 10 μ l 導入して分析できる。リン酸のアルキルエステル中のモノ、ジエステル及びリン酸が同時分析できる。この場合、リーディング液溶媒にアセトンを添加する。ただし、アルキル基の炭素数が 8 以上では、イソプロピルアルコールを添加すると有効である。

縮合リン酸の磨砕物中のピロリン酸、トリリン酸及びオルトリン酸の分析²³⁾が、塩酸とヒスチジンからなる pH 5.5 のリーディング液を用いて簡単に分析できる。

モノクロロ酢酸中の酢酸がモノクロロ酢酸と同時に分析できる。

ダンボール紙中の Cl^- と SO_4^{2-} が、ダンボールの熱水抽出液を試料として、分析できる。

排水中の各種無機イオンの分析にも適している。

6 おわりに

細管式等速電気泳動法の用途は今後ますます拡大すると予想される。より発展するためにハード面で、実際のデータ処理装置が開発された。ソフト面では、マイコンを用いたデータシュミレーションシステムが開発され、分析条件の選択が正確かつ簡便化した。その他、開発の期待されるものに、高速自動化装置、高感度検出器、選択的検出器などと、分析上として錯体効果の応用、非水系での泳動、非イオン物質のイオン化などがある。

(昭和 56 年 8 月 19 日受理)

文 献

- 1) F. Kohlrausch, *Ann. Physik.*, **62**, 209 (1897)
- 2) J. Kendall, *Science.*, **67**, 163 (1928)
- 3) B.P. Konstantinov, O.V. Oshurkova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **148**, 1110 (1963)
- 4) A.J.P. Martin, F.M. Everacrts, *Anal. Chim. Acta.*, **38**, 233 (1967)
- 5) 島津細管式等速電気泳動分析装置, Application Data Digest No. 1 (1979)
- 6) F. Everaerts, J. Beckers, Th. Verheggen, *Isotachophoresis*, (1976)
- 7) 宮崎 浩, 加藤和夫, “等速電気泳動法” 講談社サイエンスティフィク (1980)
- 8) J.L. Beckers, F.M. Everaerts, *J. Chromatogr.*, **51**, 340 (1970)
- 9) 八木孝夫, 児嶋佳世子, 島津科学器械ニュース, **20**, 12 (1979)
- 10) 八木孝夫, 児嶋佳世子, 日根 隆, 分析化学会 28 年会, (1979)
- 11) 八木孝夫, 塩貝恭代, 秋山純一, 島津評論, **34**, 229 (1977)
- 12) P. Boček, I. Miedziak, M. Deml, J. Janak, *J. Chromatogr.*, **137**, 83 (1977)
- 13) D. Kaniansky, F.M. Everaerts, *J. Chromatogr.*, **148**, 441 (1978)
- 14) 八木孝夫, 児嶋佳世子, 日本分析化学会, 第 27 年会講演要旨集, p. 336 (1978)
- 15) I. Nukatsuka, M. Taga, H. Yoshida, *J. Chromatogr.*, **205**, 95 (1981)
- 16) 塩貝恭代, 秋山純一, 分析化学, **26**, 697 (1977)
- 17) H. Miyazaki, K. Katoh, *J. Chromatogr.*, **119**, 369 (1976)
- 18) H. Yoshida, I. Nukatsuka, S. Hikime, *Bunseki Kagaku*, **28**, 382 (1979)
- 19) M. Deml, P. Boček, J. Janak *J. Chromatogr.*, **109**, 49 (1975)
- 20) Y. Kiso, T. Hirokawa, *Chem. Lett.*, **1979**, 891 *J. Chromatogr.*, **1980**, 323; *ibid*, **1980**, 745
- 21) 島津細管式等速電気泳動分析装置, アプリケーションニュースダイジェスト, No. 1, 14 (1980)
- 22) 島津細管式等速電気泳動装置, “イソタコとは”, 24 (1980)
- 23) 八木孝夫, 児嶋佳世子, 本岡 達, 分析化学会第 29 年会 (1980)