

『キャピラリーカラムの基本特性とその応用』

信和化工株式会社

目 次

1. 液相と担体
2. キャピラリーカラム
3. カラムの選定
4. ピークの分離
 - ピークの分離度 (R) への「液相の種類」「液相膜厚 (濃度)」「カラム性能」の影響
 - ピークの分離 (例 1)
 - Methyl Stearate と Methyl Oleate の分離
 - ピークの分離 (例 2)
 - Ethylene と Ethane の分離
5. ガスクロマトグラフィー用担体 走査型電子顕微鏡写真
 - SHINCARBON A、 Shimalite TPA、 Shimalite F、 Shimalite W、 Shimalite

1. 液相と担体

ガスクロマトグラフィー充てん剤の中で最も一般に用いられる分配剤は、固定相液体 (液相) と、これを担持し、固定する担体よりなります。

液相とは気相中の試料分子をその中に溶解させ気液分配をさせる物質で、気液分配の主役となるものです。液相として要求される物質は、

使用温度において液状でなければならないので融点が低く、また高温においても蒸気圧が低いこと。

熱によって物理的、化学的に変成しないこと

試料物質と化学反応しないこと。

などがあげられます。一般に使用されている液相は約 300 種類あります。

一方、担体は液相を支える脇役であり、珪藻土を焼成した基材が主に用いられます。担体として要求される性質は

液相を安定して担持すること。

気相分配を多くして分離能を高めるために、液相に大きい表面積を与える構造であること。

担体自身が試料成分を吸着しないために、その表面が物理的・化学的に不活性であること。

液相コーティング及びカラムへの充てんに耐える機械的強度があり通気性が良いこと。

高温分析にも使用できる耐熱性があること。

などです。

液相は多くの種類を必要としますが、担体は、上記の条件を満たすものであれば一種類で事足りません。しかし、現実にはこのような理想的な担体は存在しないため、珪藻土担体の他に用途に応じてカーボン担体やフッ素樹脂担体なども用いられます。

表1 各種担体の特性

担体 特性	SHINCARBON A	Shimalite TPA	Shimalite F	Shimalite W	Shimalite
組成	C	C ₈ H ₆ O ₄	-(CF ₂ -CF ₂) _n -	SiO ₂ (90%)	SiO ₂ (92%)
真比重(g/m ³)	1.5	1.5	2.3	2.5	2.5
嵩比重(g/m ³)	0.35	0.45	0.70	0.25	0.35
表面積 m ² /g BET 法	0.47	1.53	8.74	0.25	1.18
耐熱温度()	2000	185	210	500 ¹⁾	800 ¹⁾
分離能					
機械的強度					
液相担持能					
不活性度		2)			
耐水性				×	×

1) DMCS 処理 350 2) 塩基性物質は不可

2. キャピラリーカラム

キャピラリーカラムは中空の長い毛细管の内壁に液相をコーティングしたカラムで、内壁にコーティングされた液相が気液分配を行い、一方キャピラリーカラム内壁は液相を固定する担体の役目をします。

最近のキャピラリーカラムは、溶融石英キャピラリーカラムに液相を化学結合させたタイプのもが主流を占めていますが、溶融石英表面と液相分子及び液相分子間が架橋されているので、耐久性が優れています。また溶融石英は極めて高純度であり、金属酸化物に起因する試料の吸着や分解がほとんどなく良好な分離ピークが得られます。

表2に各種カラムの特性を示します。

表2 各種カラムの特性

カラム 特性	ミドルボア キャピラリーカラム	ワイドボア キャピラリーカラム	パッキングカラム
内 径(mm)	0.25	0.53	3.0
断面積(mm ²)	0.05	0.22	7.1
カラム長さ(m)	25 ~ 50	15 ~ 30	1 ~ 3
カラム内容積(cm ³)	1.5 ~ 2.5	3.3 ~ 6.6	7.1 ~ 21.2
液相膜厚(μm)、濃度(%)	0.1 ~ 1.0	1.0 ~ 5.0	1 ~ 30
相 比(V _g /V _l)	640 ~ 64	133 ~ 27	200 ~ 5
液相量(mm ³)	2 ~ 40	25 ~ 240	25 ~ 3000
キャリアーガス流量 (mL.min)	0.5 ~ 2.5	3 ~ 30	20 ~ 80
キャリアーガス線速度 (cm/sec)	10 ~ 35	20 ~ 80	5 ~ 20
理論段数(N)	100,000 ~ 200,000	10,000 ~ 50,000	1,000 ~ 5,000

3. カラムの選定

ガスクロマトグラフィーの実際の分析にあたり、目的試料に対してどのような液相及び担体を使用するか、また どのような場合キャピラリーカラムの使用が有効であるかという問題は非常に重要です。先に述べたように液相の種類は多く、また試料中の目的とする成分の組合せ、あるいは試料と固定相との極性の関係も考慮しながら充てん剤・カラムの選定を行わなければなりません。次に一般的な充てんカラムの液相・担体の選定基準について述べます。

その分析に必要な温度に耐えられる液相・担体を用いる。

液相濃度は低沸点物質は高く、高沸点物質は低くする。

極性物質の分析には極性液相、無極性物質の分析には無極性液相の使用が良いとされている。

項について説明しますと、試料物質と液相の性質が似ている場合、溶解度が大きいので保持時間が長くなり分離がよくなるためです。例えば、低級アルコール類をスクアランやメチルシリコンを液相とした充てんカラムで分析すると、溶出時間が短くなるだけでなくピークのテーリング現象が出現することがあります。一方、強極性液相で無極性物質を分析した場合も同様に溶出時間は短くなりますが、しかし、テーリングすることはない、むしろ試料中のパラフィン類を選択的に早く溶出させることができるという利点もあり、この特徴を利用して分離を調整することもあります。

キャピラリーカラムはその分離能が非常に優れているので、ほとんどの分析において分離に関しては充てんカラムより良い結果が得られます。特に異性体分離において、どのような液相を用いてもその相対保持値(値)が 1.1 未満の場合はキャピラリーカラムに頼らざるを得ません。キャピラリーカラムのもう一つの大きな特長は担体に起因する吸着がないため、前述の極性物質には極性液相、無極性物質には無極性液相という理論は必ずしも当てはまりません。即ち、基材由来のテーリングの心配がないので自由に液相を選ぶことができます。

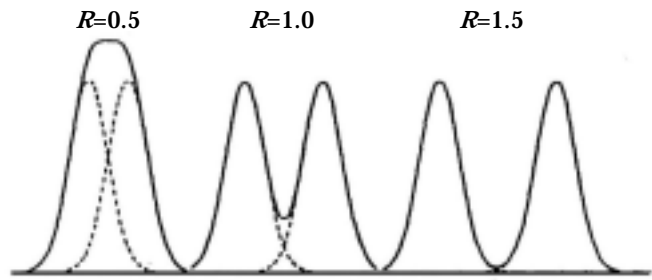
4. ピークの分離

2本のピークの間隔度 R は次式によって定義されます。

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

$$N = 16 \left(\frac{T_R}{W} \right)^2$$

(N : 理論段数)



分離度(R)と分離状況 破線は個々のピークを示す

分離が問題となる場合は、2本のピークは接近しており W_1 W_2 とみなせるので、近似式として次のように表すことができます。

$$R = \frac{-1}{k_2 + 1} \cdot \frac{k_2}{k_2 + 1} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4}$$

$$k_1 = \frac{t_{R1} - t_0}{t_0}$$

$$k_2 = \frac{t_{R2} - t_0}{t_0}$$

$$= \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{相対保持値})$$

上記の式において各項の取り得る値、及びその要因は次の通りです。

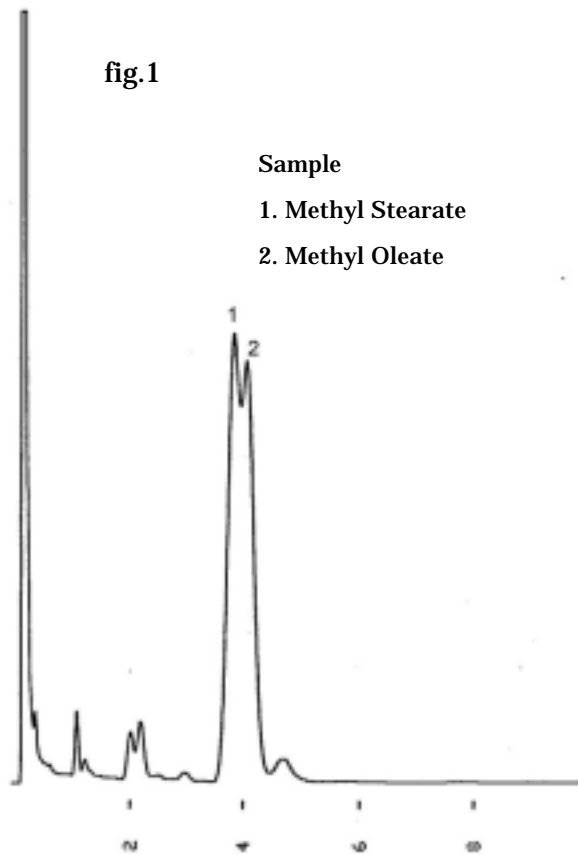
$$\frac{-1}{k_2 + 1} \quad : \quad 0 \sim 1 \quad \text{液相の種類}$$

$$\frac{k_2}{k_2 + 1} \quad : \quad 0 \sim 1 \quad \text{液相膜厚 (濃度)、温度}$$

$$\frac{\sqrt{N}}{4} \quad : \quad 8 \sim 120 \quad \text{カラム性能}$$

2本のピークの間隔度が不十分な場合は、いずれかの項の値が非常に小さいわけですから、分離を良くするには、各項の値を測定し、どの項を大きくするのが最も効果的であるかを考える必要があります。

ピーク分離 (例1)



【分析条件】

COLUMN	PRG-20M 5% Chromosorb W 60/80 AW-DMCS
COLUMN SIZE	3 mmID × 1m
INJ TEMP	250
DET TEMP	250
COL TEMP	200
CARRIER	He, 40mL/min
SAMPLE VOL	1 uL
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 32

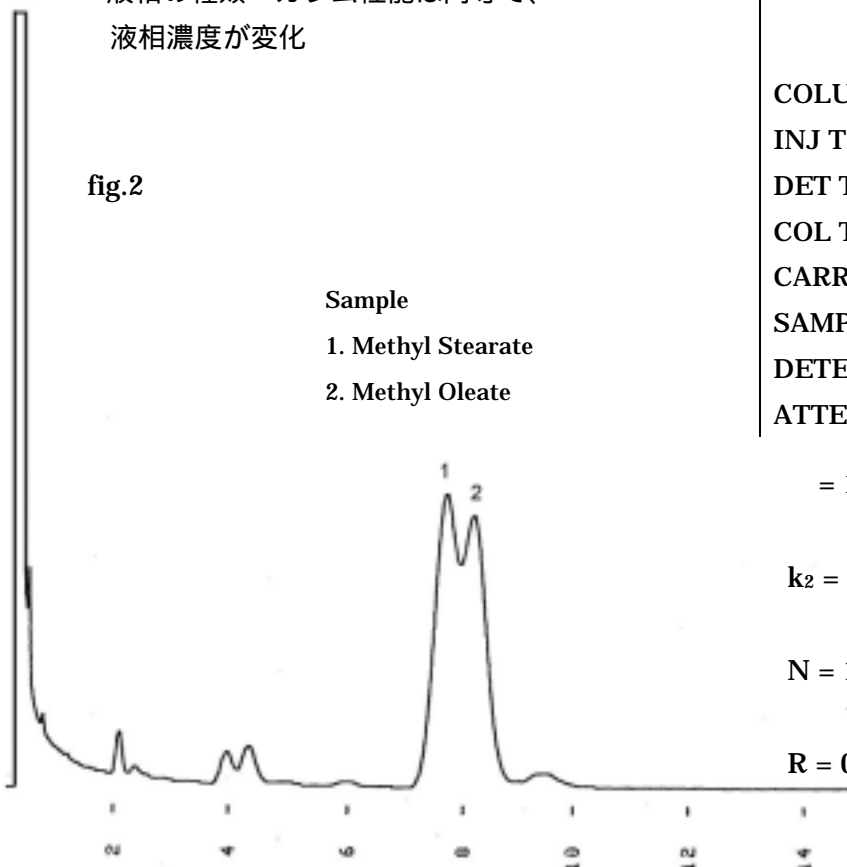
$$= 1.058 \quad \frac{-1}{-1} = 0.055$$

$$k_2 = 20.0 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.95$$

$$N = 1500 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 9.6$$

$$R = 0.50$$

fig.1 との比較
液相の種類・カラム性能は同等で、
液相濃度が変化



【分析条件】

COLUMN	PRG-20M 10% Chromosorb W 60/80 AW-DMCS
COLUMN SIZE	3 mmID × 1m
INJ TEMP	250
DET TEMP	250
COL TEMP	200
CARRIER	He, 40mL/min
SAMPLE VOL	1 uL
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 32

$$= 1.065 \quad \frac{-1}{-1} = 0.061$$

$$k_2 = 38.1 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.97$$

$$N = 1500 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 9.6$$

$$R = 0.57$$

fig.2 との比較

液相の濃度・カラム性能が同等で、
液相の種類が変化

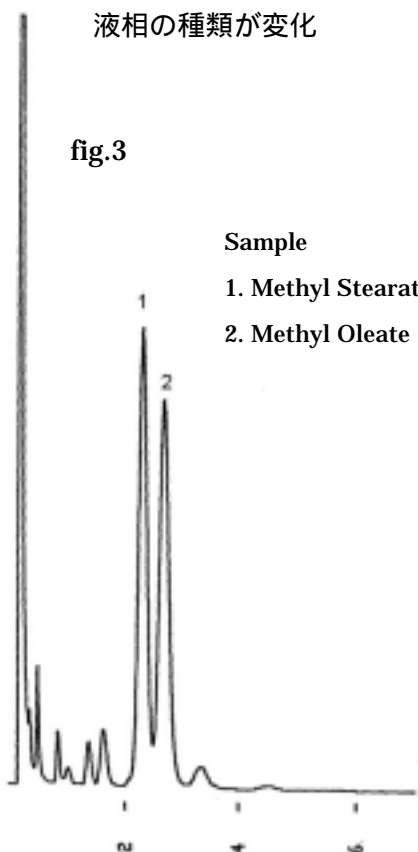


fig.3

Sample

1. Methyl Stearate

2. Methyl Oleate

【分析条件】

COLUMN	DEGS 10% Chromosorb W 60/80 AW-DMCS
COLUMN SIZE	3 mmID × 1m
INJ TEMP	250
DET TEMP	250
COL TEMP	200
CARRIER	He, 40mL/min
SAMPLE VOL	1 uL
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 32

$$= 1.179 \quad \frac{-1}{-1} = 0.152$$

$$k_2 = 12.4 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.925$$

$$N = 1500 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 9.6$$

$$R = 1.35$$

fig.1 との比較

液相の種類・液相の膜厚（濃度）が同等で、
カラム性能が変化

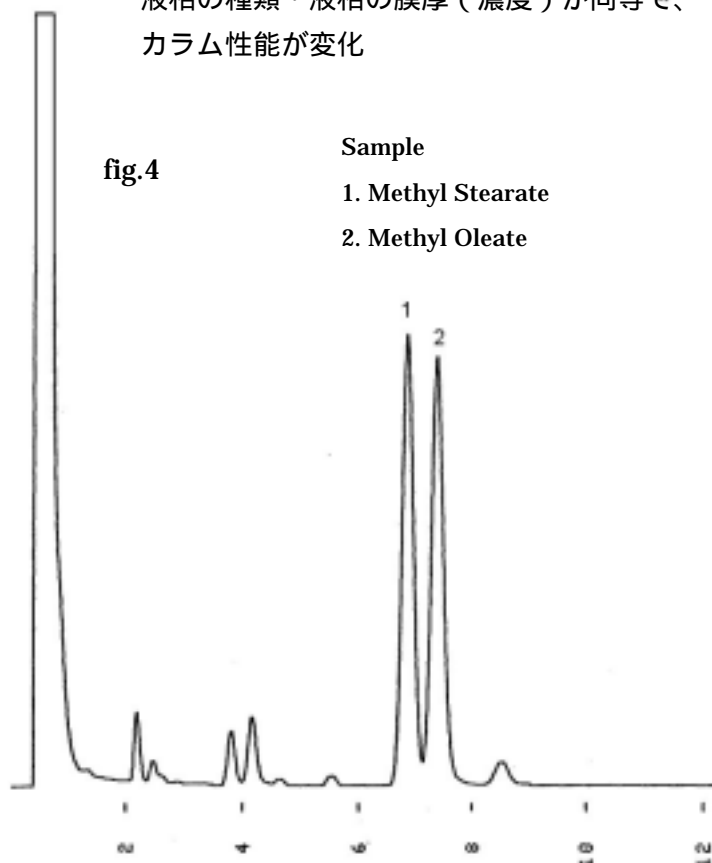


fig.4

Sample

1. Methyl Stearate

2. Methyl Oleate

【分析条件】

COLUMN	ULBON HR-20M (2um)
COLUMN SIZE	0.53 mmID × 15m
INJ TEMP	250
DET TEMP	250
COL TEMP	200
CARRIER	He, 8mL/min
SAMPLE VOL	0.5 uL
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 16

$$= 1.065 \quad \frac{-1}{-1} = 0.061$$

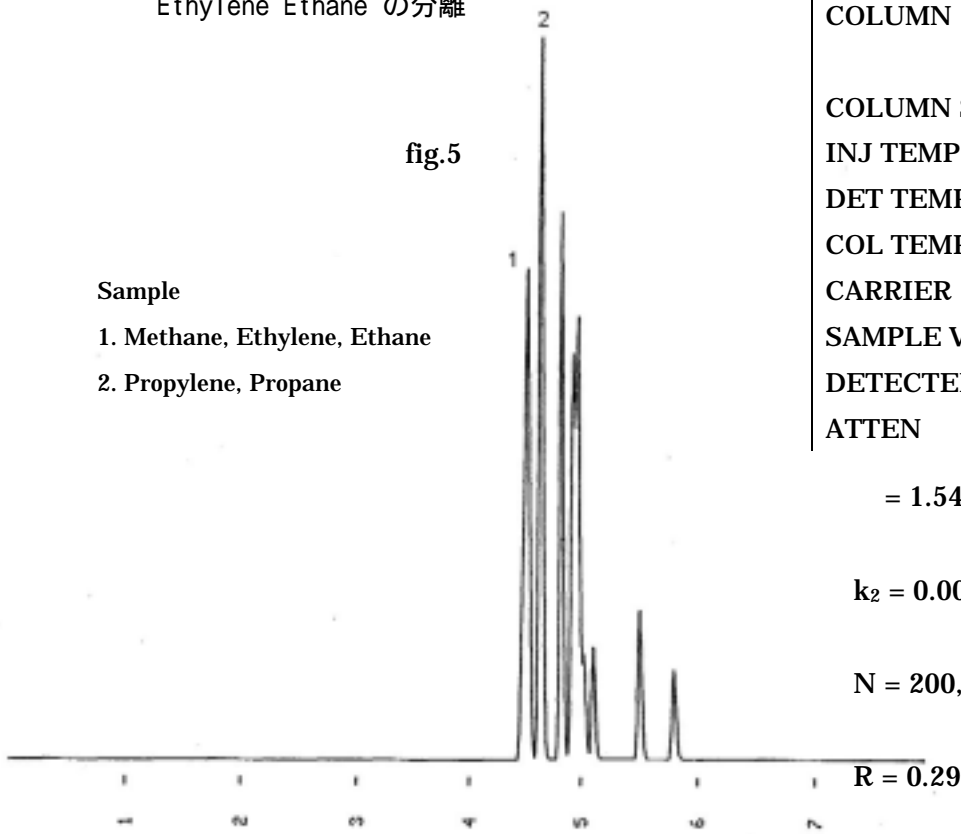
$$k_2 = 15.1 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.94$$

$$N = 10,000 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 25$$

$$R = 1.43$$

ピーク分離 (例2)

Ethylene Ethane の分離



【分析条件】

COLUMN	ULBON HR-1 (0.25 um)
COLUMN SIZE	0.25 mmID × 50m
INJ TEMP	50
DET TEMP	50
COL TEMP	40
CARRIER	He, 0.9mL/min
SAMPLE VOL	0.3 mL Sprit 60:1
DETECTER	FID
ATTEN	10 ² × 16

$$= 1.54$$

$$\frac{-1}{4} = 0.35$$

$$k_2 = 0.0075$$

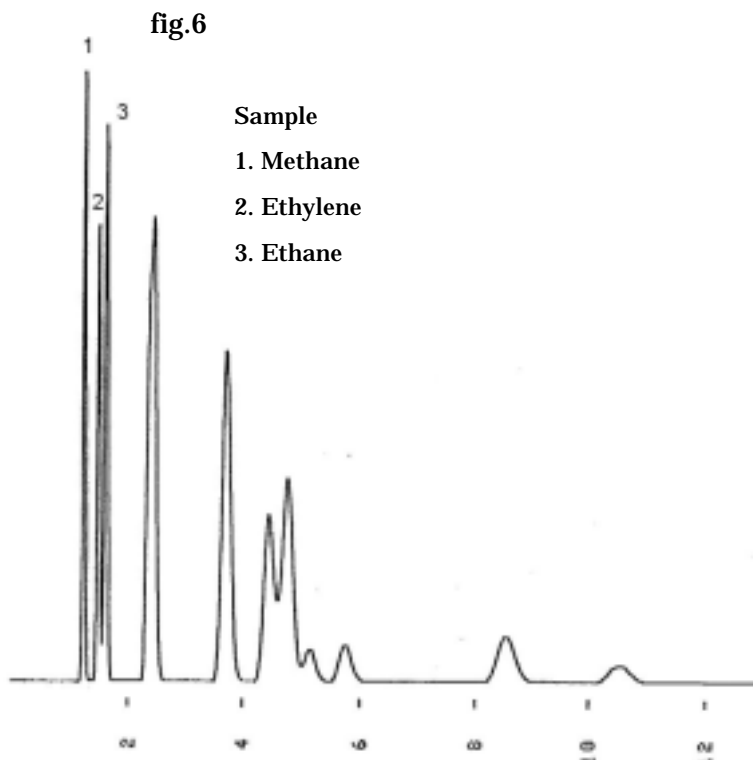
$$\frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.0075$$

$$N = 200,000$$

$$\frac{\sqrt{N}}{4} = 112$$

fig.5 との比較

液相の種類が同等で、
液相の膜厚 (濃度) ・カラム性能が変化



【分析条件】

COLUMN	SiliconeOV-101 30% Shimalite 60/80 AW
COLUMN SIZE	3 mmID × 3m
INJ TEMP	100
DET TEMP	100
COL TEMP	40
CARRIER	N ₂ , 20 mL/min
SAMPLE VOL	0.5 mL
DETECTER	FID
ATTEN	10 ² × 32

$$= 1.52$$

$$\frac{-1}{4} = 0.34$$

$$k_2 = 0.30$$

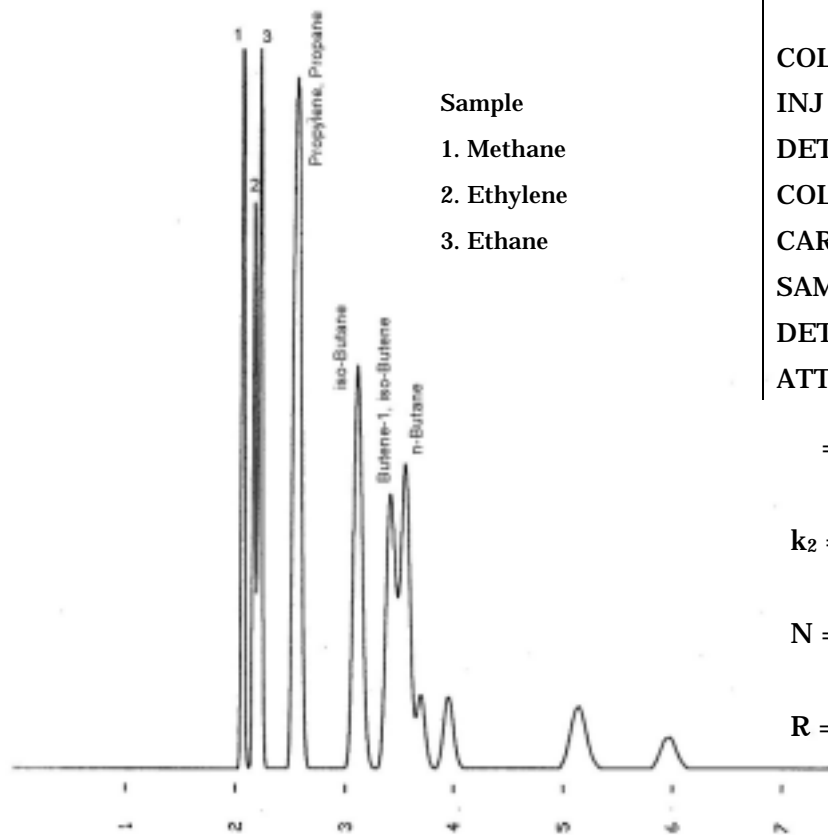
$$\frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.23$$

$$N = 5,000$$

$$\frac{\sqrt{N}}{4} = 17.7$$

fig.5 との比較

液相の種類が同等で、
液相の膜厚（濃度）・カラム性能が変化



Sample
1. Methane
2. Ethylene
3. Ethane

【分析条件】

COLUMN	ULBON HR-1 (5 um)
COLUMN SIZE	0.53 mmID × 30m
INJ TEMP	100
DET TEMP	100
COL TEMP	40
CARRIER	He, 3.5 mL/min
SAMPLE VOL	0.5 mL
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 8

$$= 1.55 \quad \frac{-1}{-1} = 0.35$$

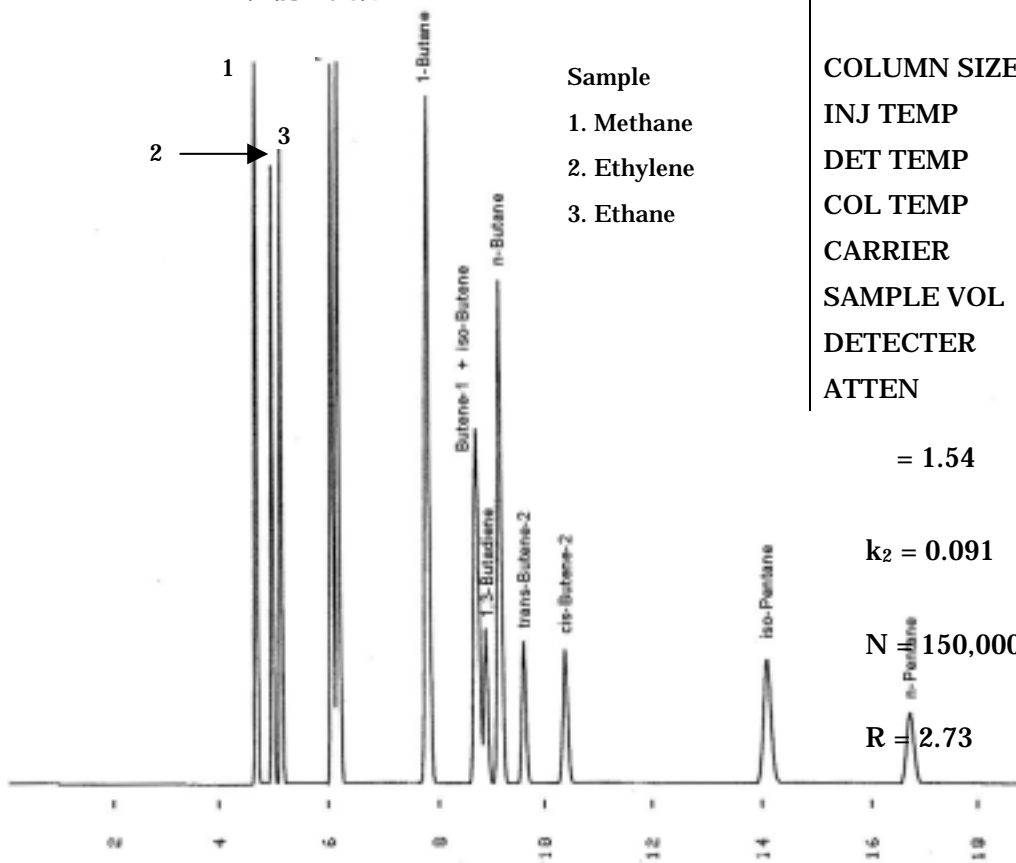
$$k_2 = 0.076 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.071$$

$$N = 30,000 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 43.3$$

$$R = 1.08$$

fig.5 との比較

液相の種類・液相の膜厚（濃度）が同等で、
カラム性能が変化



Sample
1. Methane
2. Ethylene
3. Ethane

【分析条件】

COLUMN	ULBON HR-1 (3 um)
COLUMN SIZE	0.25 mmID × 50m
INJ TEMP	50
DET TEMP	50
COL TEMP	40
CARRIER	He, 0.8 mL/min
SAMPLE VOL	0.5 mL Sprit 70:1
DETECTOR	FID
ATTEN	10 ² × 16

$$= 1.54 \quad \frac{-1}{-1} = 0.34$$

$$k_2 = 0.091 \quad \frac{k_2}{k_2 + 1} = 0.083$$

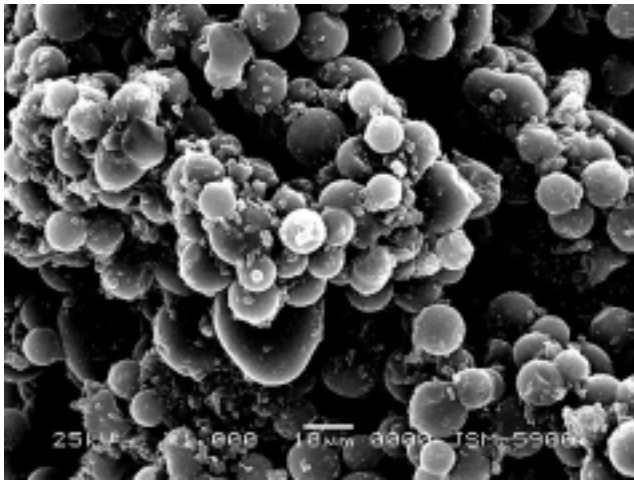
$$N = 150,000 \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 96.8$$

$$R = 2.73$$

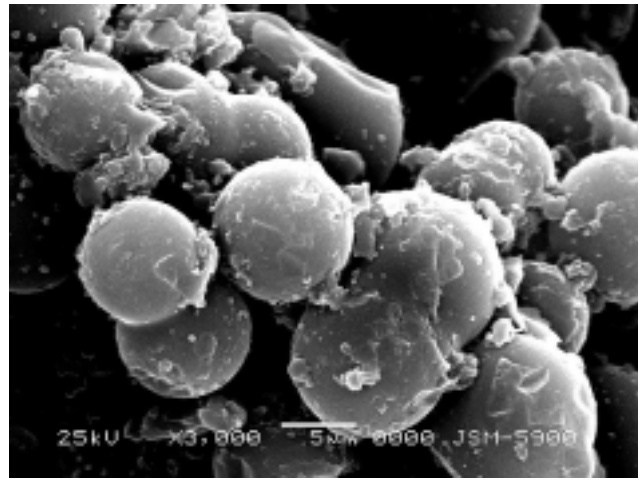
走査型電子顕微鏡による各種担体の写真 -1

SHINCARBON A

× 1000

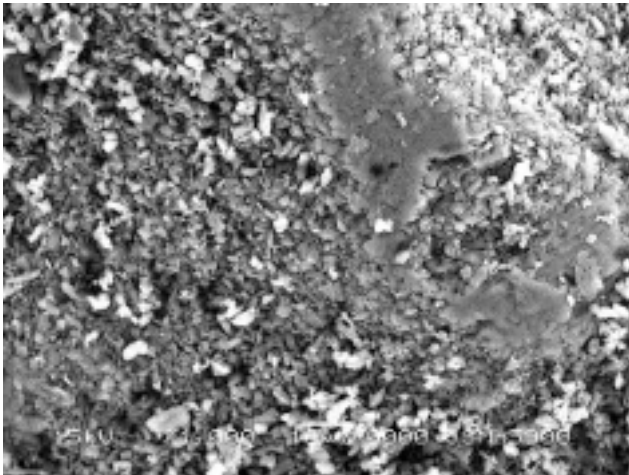


× 3000

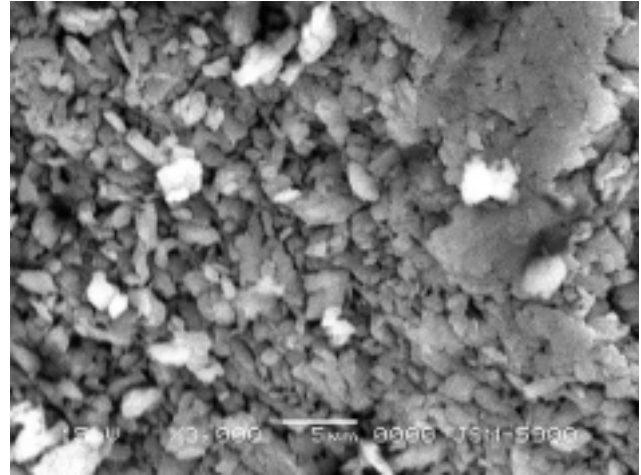


Shimalite TPA

× 1000

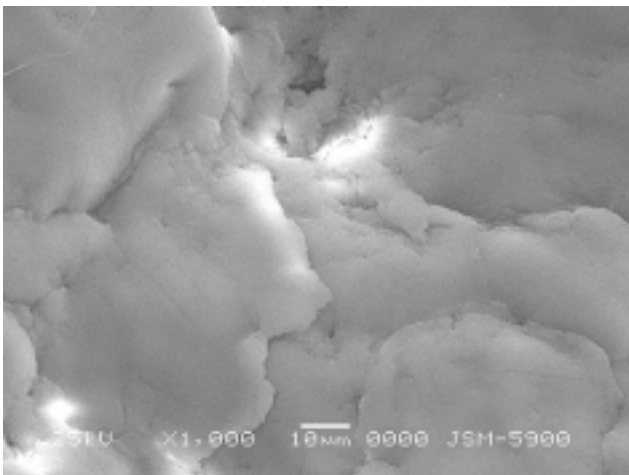


× 3000

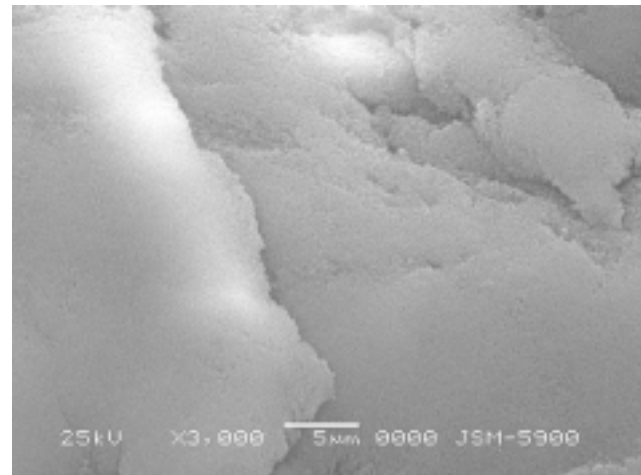


Shimalite F

× 1000



× 3000

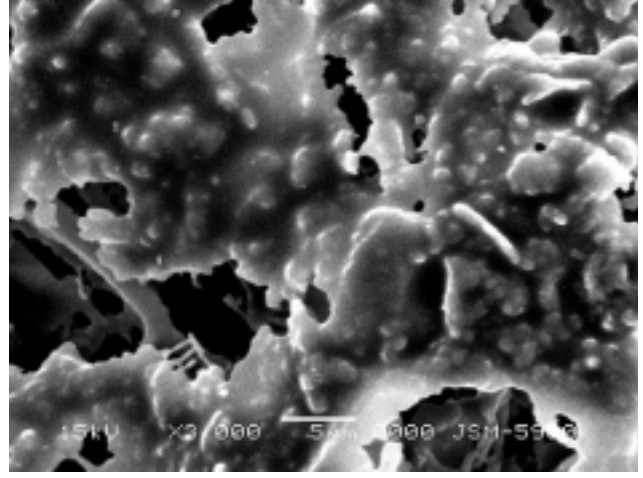
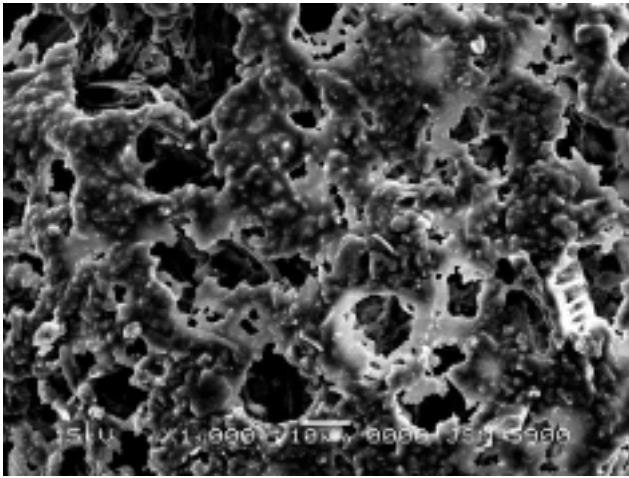


走査型電子顕微鏡による各種担体の写真 -2

Shimalite W

× 1000

× 3000



Shimalite

× 1000

× 3000

