

Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート カラムによる塩基性化合物に関する カラム不活性度の比較

アプリケーションノート

化学物質、食品と香料、環境、および法医学

著者

Judy Berry and Ken Lynam
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809
USA

Caroline Cai and Yun Zou
Agilent Technologies
LTS
Shanghai, China

概要

活性化化合物に対する分離効率に関して、Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを他の 4 メーカーの類似カラムと比較しました。塩基性化合物について、DB-5ms カラムは優れた結果を示しました。クロマトグラムのピーク形状の特性より、優れた不活性度の結果、活性が高い塩基性化合物のテーリングが著しく減少し、より高精度で信頼性の高い分析結果が得られることがわかりました。クロロフェノール、有機リン系農薬、芳香族位置異性体などの様々な化合物に対して優れたカラム性能が得られ、DB-5ms カラムが広範囲のアプリケーションに適用できることがわかりました。



Agilent Technologies

はじめに

極めて活性の高い化合物を GC で分析するには、流路が不活性であることが重要です。GC カラムは表面積が大きいため、流路の不活性度に大きな影響があります。不活性なカラムには、サンプル化合物と好ましくない相互作用をするような活性点はありません。カラムブリードが少なく不活性であることは最高の感度を得る上で重要ですが、このような過酷な物質で最適なカラム性能を維持するには、不活性度がより重要になります。特に微量濃度でシャープな左右対称のピークを実現するには、高レベルの不活性度が必要です。GC カラムは、クロマトグラフシステムに不可欠であり、一貫して高品質なデータを得られる最高の不活性カラムに、分析者は大変関心を持っています [1-5]。

不活性でないカラムを用いると、活性化化合物のピーク変形 (テーリングと不可逆的吸着による) という悪影響が現れます。カラムが酸性を帯びると、塩基性化合物との不必要な相互作用が起こる場合があります。DB-5ms ウルトライナートカラムと競合 4 社の同じ化学的特性を持つカラムを使用して、塩基性化合物を分析し、塩基性化合物に対する各カラムの不活性度を測定し、各カラムの持つ酸性の特性を評価しました。本実験では、定性的データ (ピーク形状) と定量的データ (テーリングファクタ、 T_r 値) の両方を使用してカラム性能を評価しました。

実験

カラムの不活性度に関する本実験では、Agilent 7683B オートサンプラと水素炎イオン化検出器 (FID) が取り付けられている Agilent 6890N ネットワーク GC システムを使用しました。サンプル導入には、単一のスプリット/スプリットレス注入口を使用しました。表 1 に、本実験で使用したカラムを示します。

表 1. 本実験のカラム

カラム 1:	Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (アジレント部品番号 122-5532U)
カラム 2:	A社 DB-5ms相当品 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
カラム 3:	B社 DB-5ms相当品 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
カラム 4:	C社 DB-5ms相当品 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
カラム 5:	D社 DB-5ms相当品 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

各競合の 2 つのカラムをテストし、結果の再現性を確認しました。この比較で使用したすべてのカラムを GC に取り付け、同じ方法で分析を行いました。メタノール中に 0.2 % のウンデカンの注入を行い、対称的なピークが得られることを確かめ、取り付けが適切であることを確認しました。塩基性検査混合液の組成は、表 2 の 6 種類の化合物からなり、表 3 のクロマトグラフ条件を使用して分析しました。塩基性標準化合物は、Sigma-Aldrich 社から購入し (純度 98 % 以上)、混合液はメタノール中で準備しました (Burdick & Jackson 社の高純度溶媒)。同じ標準混合液を各カラムに少なくとも 5 回注入しました。

表 2. メタノール中の塩基性検査混合液

1. トリエチルアミン	0.2%
2. ピリジン	0.2%
3. 4-メチルピリジン	0.2%
4. N,N-ジメチルアセトアミド	0.5%
5. 2,4-ジメチルアニリン	0.1%
6. ジシクロヘキシルアミン	0.15%

表 3. 塩基性検査混合液のクロマトグラフ条件

GC:	Agilent 6890N
サンブラ:	Agilent 7683B, 10 μL シリンジ (部品番号 5181-3360)、0.2 μL スプリット注入
キャリア:	ヘリウム、1.5 mL/min コンスタントフローモード
注入口:	スプリット 250 °C、スプリット比 50:1
注入口ライナ:	シングルテーパ、ガラスウール固定リストラクション付 MS 認定ライナ (部品番号 5188-6576)
オープンプログラム:	30 °C (0.5 分) — 5 °C/分 — 60 °C (1 分) — 50 °C/分 — 150 °C (5 分)
検出器:	FID 250 °C、水素 40 mL/min、空気 450 mL/min、窒素メイクアップガス 45 mL/min

表 4 と表 5 に、DB-5ms カラムのテストで使用した酸性化合物および有機リン系農薬とそれらの濃度をまとめます。クロロフェノールは、Sigma-Aldrich 社から購入し (純度 98 % 以上)、有機リン系農薬は、ChemService 社から入手しました。o- キシレン、m- キシレンおよび p- キシレンなどの芳香族位置異性体化合物は、Sigma-Aldrich 社から購入し (純度 98 % 以上)、メタノール中 0.2 % で準備しました。酸、農薬および芳香族異性体を使用したクロマトグラフ条件を表 6 に示します。

表 4. メタノール中の酸性検査混合液

1. 2,4-ジクロロフェノール	0.5 %
2. 2,4,6-トリクロロフェノール	0.5 %
3. ペンタクロロフェノール	0.5 %

表 5. メタノール中の有機リン系農薬検査混合液

1. ジクロロボス	100 ppm
2. ジメトエート	139 ppm
3. メチルパラチオン	109 ppm
4. マラチオン	100 ppm
5. クロルピリホス	109 ppm
6. パラチオン	100 ppm

表 6. 酸、農薬および芳香族異性体のクロマトグラフ条件

クロロフェノール

注入: 0.2 µL、スプリット、100:1
 注入温度: 250 °C
 キャリア: ヘリウム、1.5 mL/min コンスタントフローモード
 オープン: 50 °C (1分) – 30 °C/分 – 300 °C (5分)
 検出器: FID 250 °C、水素 40 mL/min、空気 450 mL/min、窒素メイクアップガス 45 mL/min

有機リン系農薬

注入: 1 µL、スプリット、10:1
 注入温度: 250 °C
 キャリア: ヘリウム、25 psi コンスタントプレッシャモード
 オープン: 30 °C (0.2分) – 30 °C/分 – 240 °C (4分)
 検出器: FID 250 °C、水素 40 mL/min、空気 450 mL/min、窒素メイクアップガス 45 mL/min

芳香族異性体 (o-, m- および p- キシレン、0.2 % メタノール)

注入: 0.2 µL、スプリット、300:1
 注入温度: 250 °C
 キャリア: ヘリウム、1.5 mL/min コンスタントフローモード
 オープン: 30 °C 定温
 検出器: FID 250 °C、水素 40 mL/min、空気 450 mL/min、窒素メイクアップガス 45 mL/min

結果と考察

カラムの酸性性質の大きな違いにより、塩基性化合物グループに対するカラムの不活性度に明確な違いが観察されました。図 1 に示すように、競合各社のクロマトグラムには、最初の 4 本のピークに顕著なテーリングが見られます。DB-5ms ウルトライナートカラムを使用した場合は、対象の化合物について優れたピーク形状が得られました。ピークテーリングの観測には、

米国薬局方 (USP) のテーリングファクタ (T_f) を使用しました。これは、次の式で計算できます [6]。

$$T_f = W_{5.0} / (T_w \times 2)$$

ここで、 T_w = ピーク 5 % 高さ位置での、ピーク前半 (開始点 ~ リテンションタイム (T_R)) の幅、単位は $W_{5.0}$ と同じ

$$W_{5.0} = \text{ピーク高さが 5 % の位置の幅}$$

テーリングファクタ (T_f) は、すべての塩基性化合物について、表 7 にまとめています。また、最初の 4 つのピークの T_f 値は、図 2 のクロマトグラムに記載しています。競合他社のカラムと比較すると、DB-5ms ウルトライナートカラムでは、4 種類の塩基性化合物のテーリングファクタが著しく減少しています。また、A,B,C 3社のカラムを使用したクロマトグラムでは、4-メチルピリジンと N,N-ジメチルアセトアミドの分解能が不十分です。分解能は 2 種類の化合物の分離 (選択性) の目安となり、この結果から、カラムの不活性度が不足しているため、分解能と選択性に悪影響があることがわかります。D社カラムの場合、カラム活性の影響のため、使用した実験条件では選択性が十分ではなく、4-メチルピリジンと N,N-ジメチルアセトアミドを分離できません。

酸 (クロロフェノール類)、有機リン系農薬、および芳香族位置異性体などの様々な化合物について、DB-5ms カラムで分析しました。Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを使った分析では、塩基性化合物だけでなく、これらの化合物でも優れたクロマトグラフの結果が得られました。優れた不活性度の結果として、Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムには異性体を分離する特有の選択性があることが、芳香族異性体を分離できることからわかります。図 3 のクロマトグラムから、広範囲の化合物に対して非常に良い結果を示していることがわかります。これは、DB-5ms ウルトライナートカラムは様々なアプリケーションに対し汎用性があることを示しています。

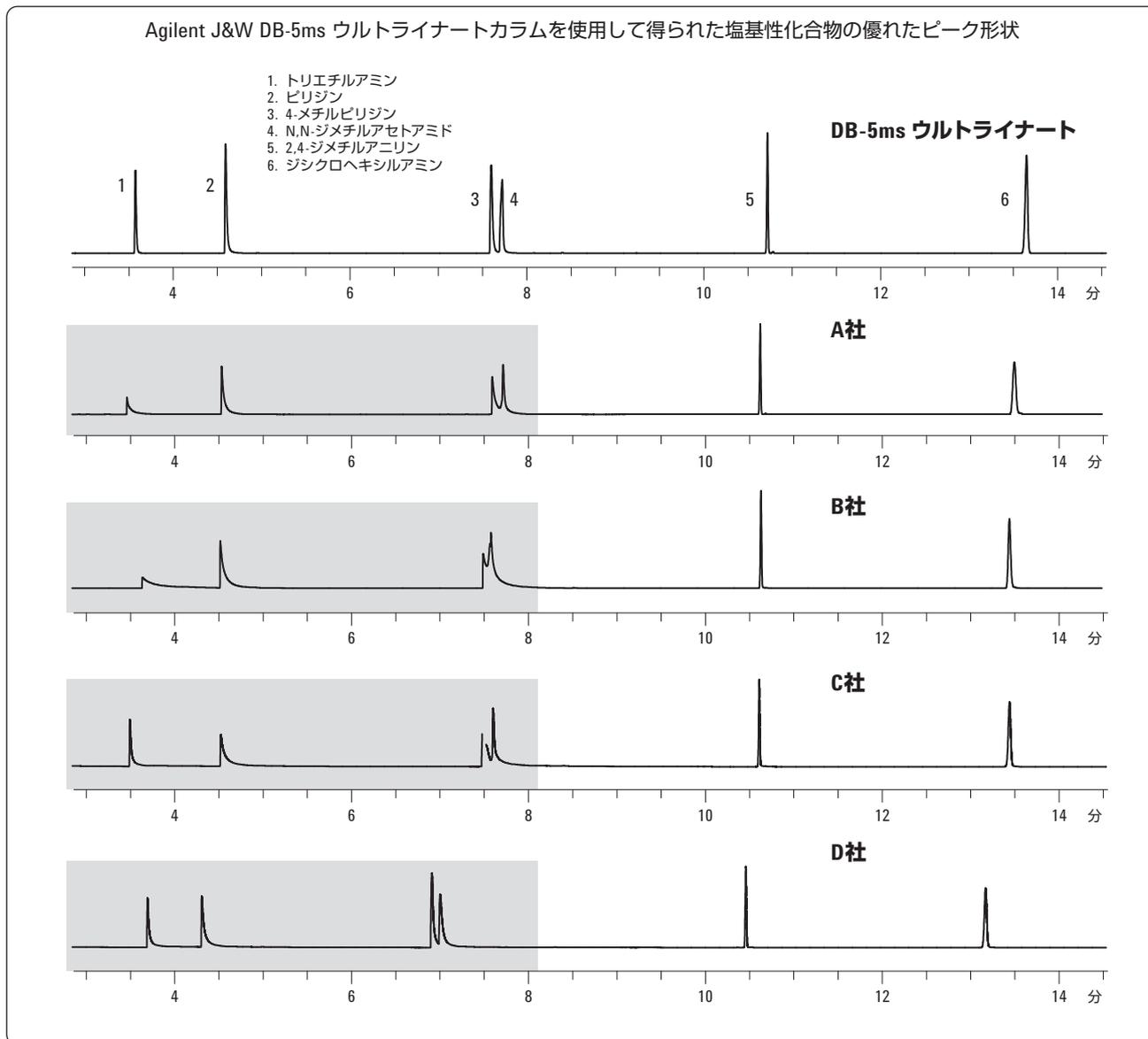


図 1. Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラム および、競合各社のカラムを使用した塩基性化合物のクロマトグラム。クロマトグラフ条件は表 3 にまとめています。

表 7. 各カラムについての塩基性化合物のテーリングファクタ (T_f)

	テーリングファクタ (T_f)				
	DB-5MS ウルトラライナート	A社	B社	C社	D社
トリエチルアミン	1.5	24	44	7.1	7.7
ピリジン	2.4	9.7	10	17	5.1
4-メチルピリジン	1.7	7.3	6.1	4.2	4.7
N,N-ジメチルアセトアミド	0.95	1.5	1.5	3.9	4.6
2,4-ジメチルアニリン	0.95	0.95	0.99	1.0	1.0
ジシクロヘキシルアミン	0.87	1.0	1.0	0.98	1.1

DB-5ms ウルトライナートカラムの T_f 値は他より極めて小さく、不活性度の高さは明らかです。

1. トリエチルアミン
2. ピリジン
3. 4-メチルピリジン
4. N,N-ジメチルアセトアミド

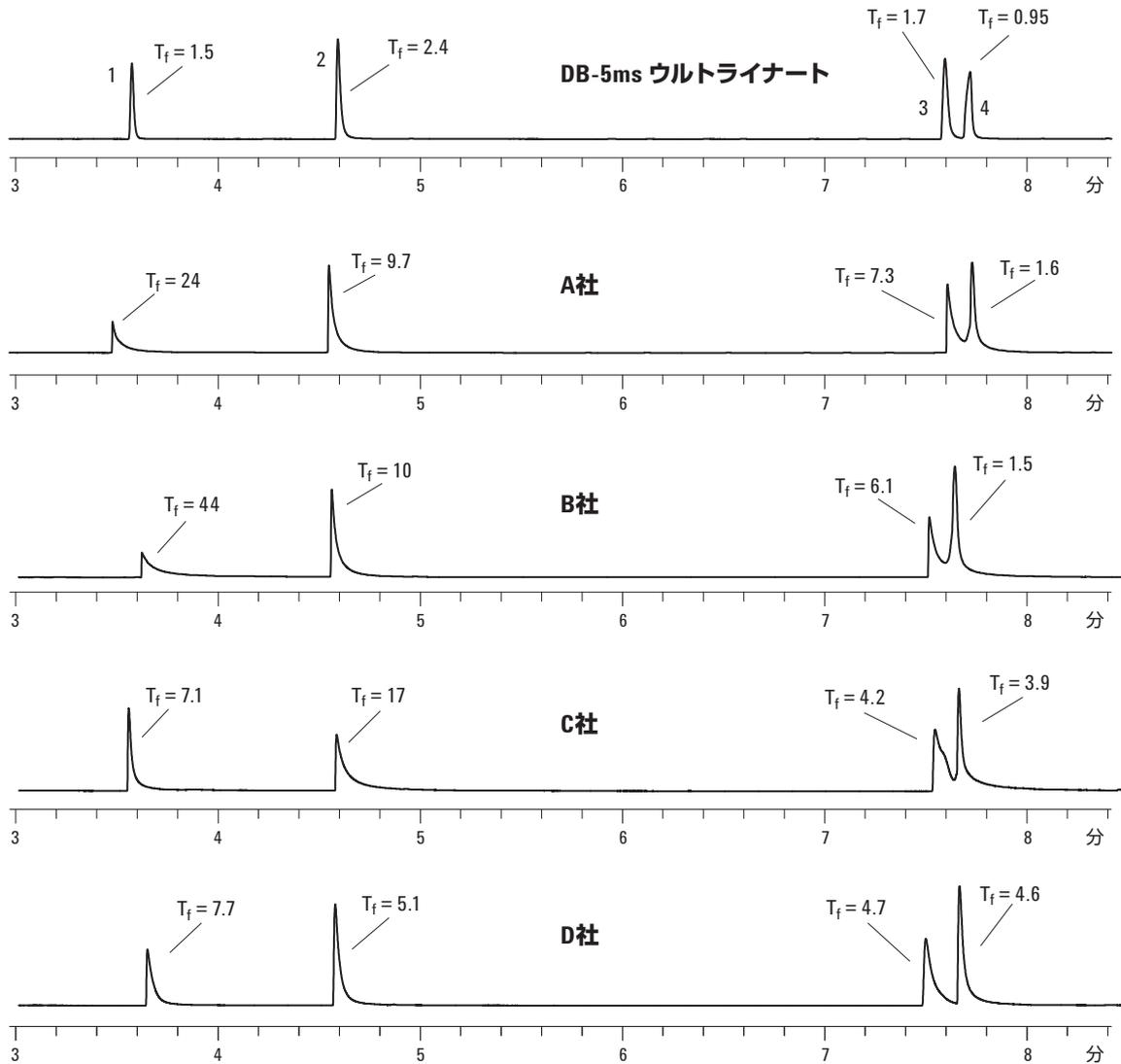


図 2. Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラム および、競合各社のカラムを使用した 4 種類の塩基性化合物のテーリングファクタ (T_f)。クロマトグラフ条件は表 3 にまとめています。

多様な化合物に対する優れたカラム性能

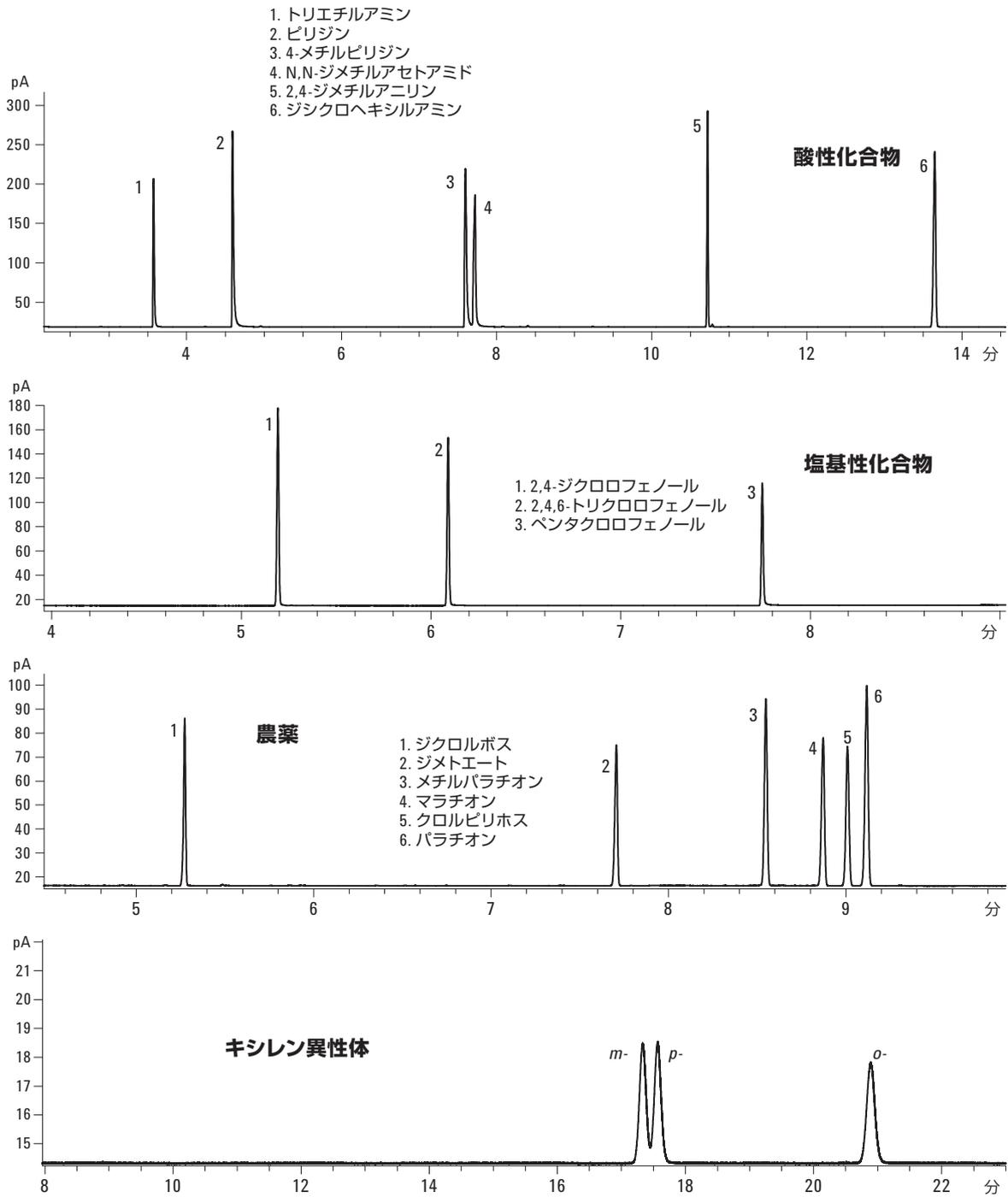


図 3. Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを使用した、塩基性化合物、クロロフェノール類、有機リン系農薬およびキシレン異性体のクロマトグラム。クロマトグラフ条件は表 3 と表 6 にまとめています。

結論

Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムは、塩基性化合物の分析について、競合 4 社の同じカテゴリのカラムより優れています。高レベルの不活性度の結果、活性化合物に対してより良いピーク形状が得られます。また、不活性度が高いことはクロマトグラム上でも明らかですが、テーリングファクタ (T_r) の計算からも立証できました。極めて不活性な DB-5ms ウルトライナートカラムを使用すると、優れたピーク形状が得られるので、高レベルの感度を実現でき、検出限界を低くできます。クロロフェノール類、芳香族異性体および農薬などの多様な化合物に対し優れたカラム性能を持つことが分かりました。

参考文献

1. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes," Agilent Technologies publication 5989-8685EN, May 29, 2008.
2. Doris Smith and Kenneth Lynam, "Semivolatile Organics Analysis Using an Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," Agilent Technologies publication 5990-3416EN, January, 2009.
3. Jim Luong, Ronda Gras, and Walter Jennings, "An Advanced Solventless Column Test for Capillary GC Columns," Journal of Separation Science, 30(2007) 2480-2492.
4. Robert Lee Grob, and Eugene F. Barry, "Modern Practice of Gas Chromatography," p. 74, Wiley-IEEE 2004.
5. Colin F. Poole, "The Essence of Chromatography," p.150, Elsevier 2003.
6. "Understanding Your ChemStation," Agilent Technologies manual part number G2070-91125, page 246, Edition 07/08.

詳細情報

アジレントの製品およびサービスの詳細は、弊社ウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2009
Published in Japan
June 5, 2009
5990-4092JAJP



Agilent Technologies