

Agilent Ultimate Plus フューズドシリカチューブ

技術概要

はじめに

不活性化フューズドシリカチューブは、重いマトリクスを使った GC および GC/MS アプリケーションのガードカラムやトランスファーライン、長いリテンションギャップや、半揮発性化合物の分析で広く使用されています [1, 2, 3, 4]。高い不活性度は、対象化合物の分解を必要最小限に抑え、ピークテーリングを軽減しながら、より反応性の高い微量の化合物を精密かつ高い再現性で測定するためにチューブで必要とされる条件です。キャピラリチューブのための不活性化ケミストリ開発における経験を基盤として、アジレントは、GC および GC/MS アプリケーションに向けた新しいフューズドシリカをリリースしました。この Ultimate Plus 不活性化処理技術は表面不活性化を新たなレベルへ引き上げます。この技術概要では、Agilent Ultimate Plus 不活性化チューブの検査について説明し、次の 2 つの手順を使って、他社製チューブと比較します。

- 不活性度のクロマトグラフによる検査。いくつかの化合物について、ピークの非対称性と相対回収率を測定します。
- 堅牢性に関する温度安定性および柔軟性検査。さまざまなチューブを 360 °C の熱に 72 または 144 時間曝露したあとで、チューブに施されたポリイミドコーティングの色の変化を評価します。また、温度安定性検査の前および後でチューブの柔軟性も調査しました。これはチューブを極端に折り曲げて破壊する検査です。



Agilent Technologies

材料とメソッド

チューブの不活性度の検査には、図 1 に示すタンデムカラムを使用しました。この GC リファレンスカラムは、Agilent J&W VF-5ms、30 m x 0.25 mm、0.25 μm (p/n CP8944) でした。基準不活性プロファイルを確認するために、まず、リファレンスカラムの一部を水素炎イオン化検出器 (FID) に接続して、システムテストを実行しました (図 1A)。その後、Agilent Ultimate Plus、または他社製フューズドシリカチューブに交換して FID に接続しました (図 1B)。表 1 と 2 に示す 2 種類のテスト混合物 (テスト混合物 60 と高不活性混合物 2) を使用して、ピークの非対称性と化合物の回収率について、チューブの不活性度を評価しました [5,6]。これらのテスト混合物でチューブの活性部位に吸着することが分かっている化合物の組成 (例えば、1-デカノール、4-ピコリン、リン酸トリメチル、1,2-ペンタンジオール) を慎重に選択し、チューブの不活性性能を効果的に評価できました。

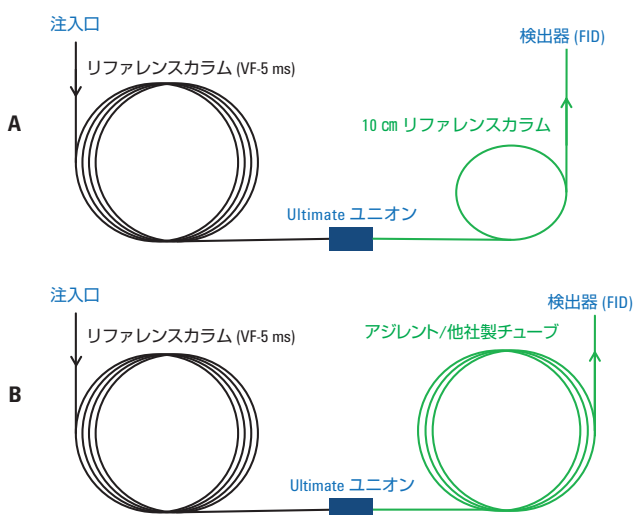


図 1. システムテスト (A) とアジレント/他社製チューブテスト (B) のタンデムカラム設定

表 1. テスト混合物 60 (0.1 mg/mL シクロヘキサン)

ピーク番号	化合物	カラム量 (ng)
1	1-オクタノール	1
2	n-ウンデカン	1
3	2,6-ジメチルフェノール	1
4	2,6-ジメチルアニリン	1
5	n-ドデカン	1
6	ナフタレン	1
7	1-デカノール	1
8	n-トリデカン (100% 参照として使用)	1
9	デカン酸 ME	1

表 2. 高不活性混合物、ジクロロメタン溶液

ピーク番号	化合物	カラム量 (ng)
1	メタン	–
2	プロピオン酸	1
3	イソ酪酸	1
4	n-ブチル酸	1
5	オクタン	0.5
6	オクタン	0.5
7	1-ニトロブタン	1
8	4-ピコリン	2
9	リン酸トリメチル	5
10	1,2-ペンタンジオール	2
11	プロピルベンゼン	1
12	1-ヘプタノール	1
13	3-オクタノン	1
14	n-デカン (100% 参照として使用)	1

条件

高不活性混合物 2

オープン: 60 °C で 20 分間
 キャリア: 水素、1.35 mL/min
 インジェクタ: 250 °C、スプリット 1:75、1 μL
 検出器: 325 °C で FID
 400 mL/min 空気、
 30 mL/min 水素、
 30 mL/min 窒素メークアップ

テスト混合物 60

オープン: 120 °C で 20 分間
 キャリア: 水素、1.35 mL/min
 インジェクタ: 250 °C、スプリット 1:100、1 μL
 検出器: 325 °C で FID
 400 mL/min 空気、
 30 mL/min 水素、
 30 mL/min 窒素メークアップ

結果と考察

クロマトグラフによる検査

テスト混合物 60 の検査はオープン温度 120 °C で実行しました。図 2 はアジレントチューブと他社製チューブ (6 m x 0.53 mm) のシステムテストの結果をクロマトグラフで比較したものです。性能に大きな違いがないことは一目でわかります (図 2)。アジレントチューブと他社製チューブの不活性性能の評価には、ピークの非対称性 (10% ピーク高さで測定) と回収率を使用しました。

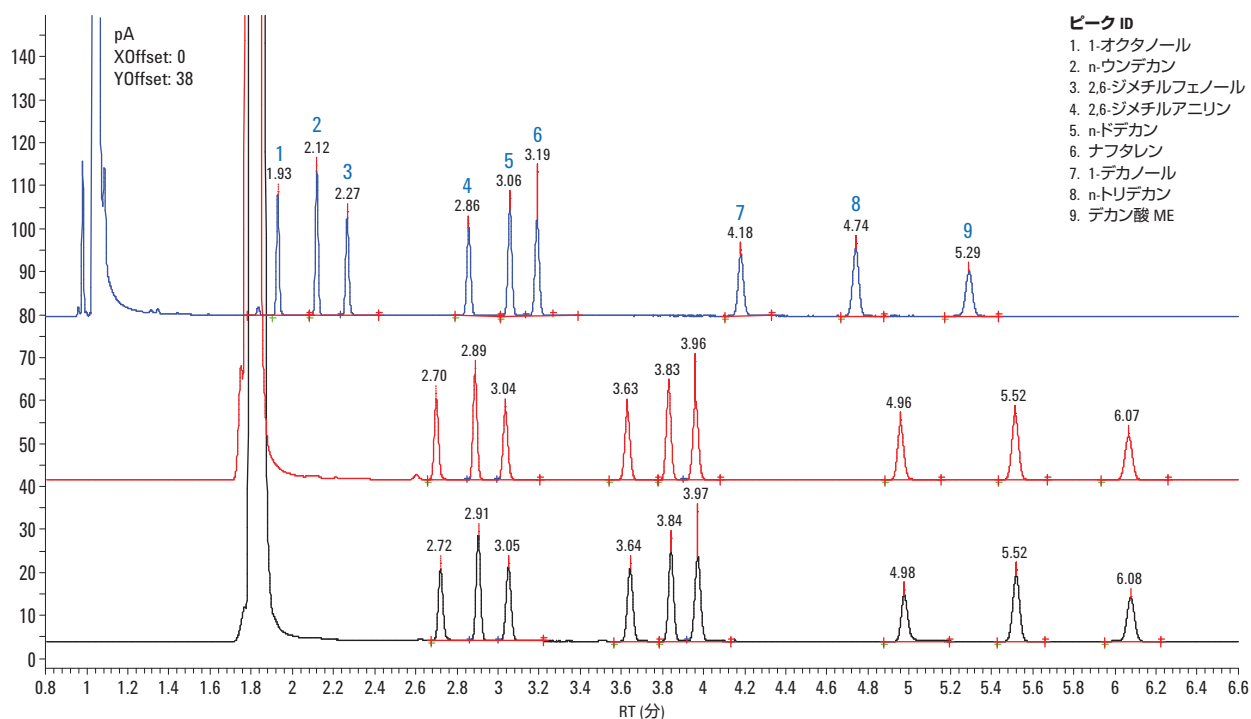


図 2. さまざまなタイプのチューブの比較、6 m x 0.53 mm、テスト混合物 60 を使用。上のクロマトグラム: リファレンスカラムに Agilent J&W VF-5ms を使ったシステムテスト。10 cm リファレンスカラムへの接続には Agilent Ultimate ユニオン (p/n G3182-60581) と UltiMetal Plus フレキシブルメタルフェラル (p/n G3188-27503) を使用しています。中央のクロマトグラム: 10 cm リファレンスカラムを 6 m の Agilent Ultimate Plus 不活性化フューズドシリカチューブに交換。下のクロマトグラム: 10 cm リファレンスカラムを他社製 6 m 不活性化フューズドシリカチューブに交換。

図3では、無極性化合物 (n-デカン) のピークの非対称性値はアジレントチューブも他社製チューブもほぼ同じでした。これらは1に近い値で、理想的なピークの非対称性要因として定義されます。しかし、アジレントチューブを使用した場合の極性化合物 (1-デカノール) のピークの非対称性要因は、内径にかかわらず、他社製チューブを使用した場合よりもさらに1に近い値になりました。チューブの内径が大きければ大きいほど、違いは顕著でした。これは他社製チューブと比べ、アジレントチューブの不活性性能が優れていることを示しています。つまり、不活性化フューズドシリカチューブ表面の極性化合物と活性部位の間の相互作用により、これらの化合物におけるピークの非対称性が増大した結果です。アジレントチューブでは、n-トリデカンと比較して、1-デカノールの相対回収率が高いこともわかります (図4)。

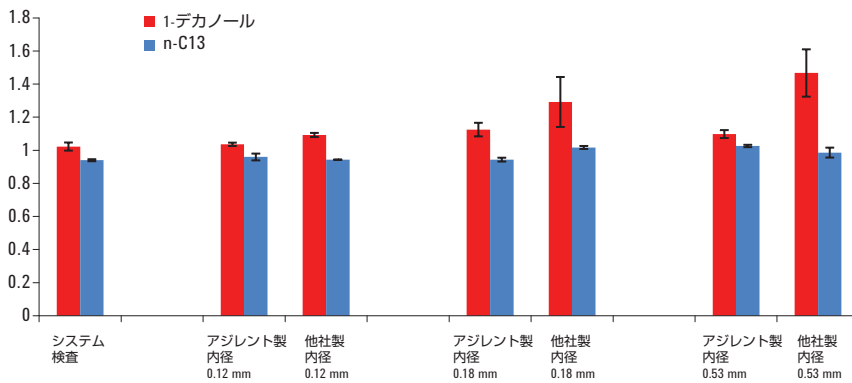


図3. アジレント製または他社製の不活性化フューズドシリカチューブを使用したときの1-デカノールの非対称性 (10%ピーク高さで測定)。システムテストとの比較。複製チューブを検査しました。

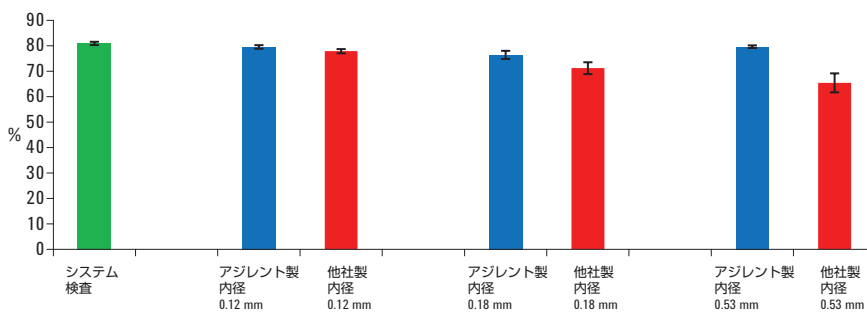


図4. アジレント製または他社製の不活性化フューズドシリカチューブを使用したときの1-デカノールの相対回収率 (n-トリデカンと比較)。システムテストとの比較。複製チューブを検査しました。

高不活性混合物 2 を使用し、オープン温度を 60 °C にして、アジレントチューブと他社製チューブの不活性性能も検査しました。このテスト混合物の分離結果は、他社製チューブと比べ、アジレントチューブでは不活性度が大きく上昇していることを明確に示しています。リン酸トリメチル、1,2-ペンタンジオール、および n-プロピルベンゼン (化合物 9 ~ 11) の分離にはアジレントチューブを使用しました (図 5 中央のクロマトグラム)。逆に、リン酸トリメチルと 1,2-ペンタンジオールは、他社製チューブの活性表面のため、強力に吸収されました。このため、ピークは小さく、テーリングは顕著になり、最終的には n-プロピルベンゼンの明らかな共溶出という結果となりました (図 5 下のクロマトグラム)。

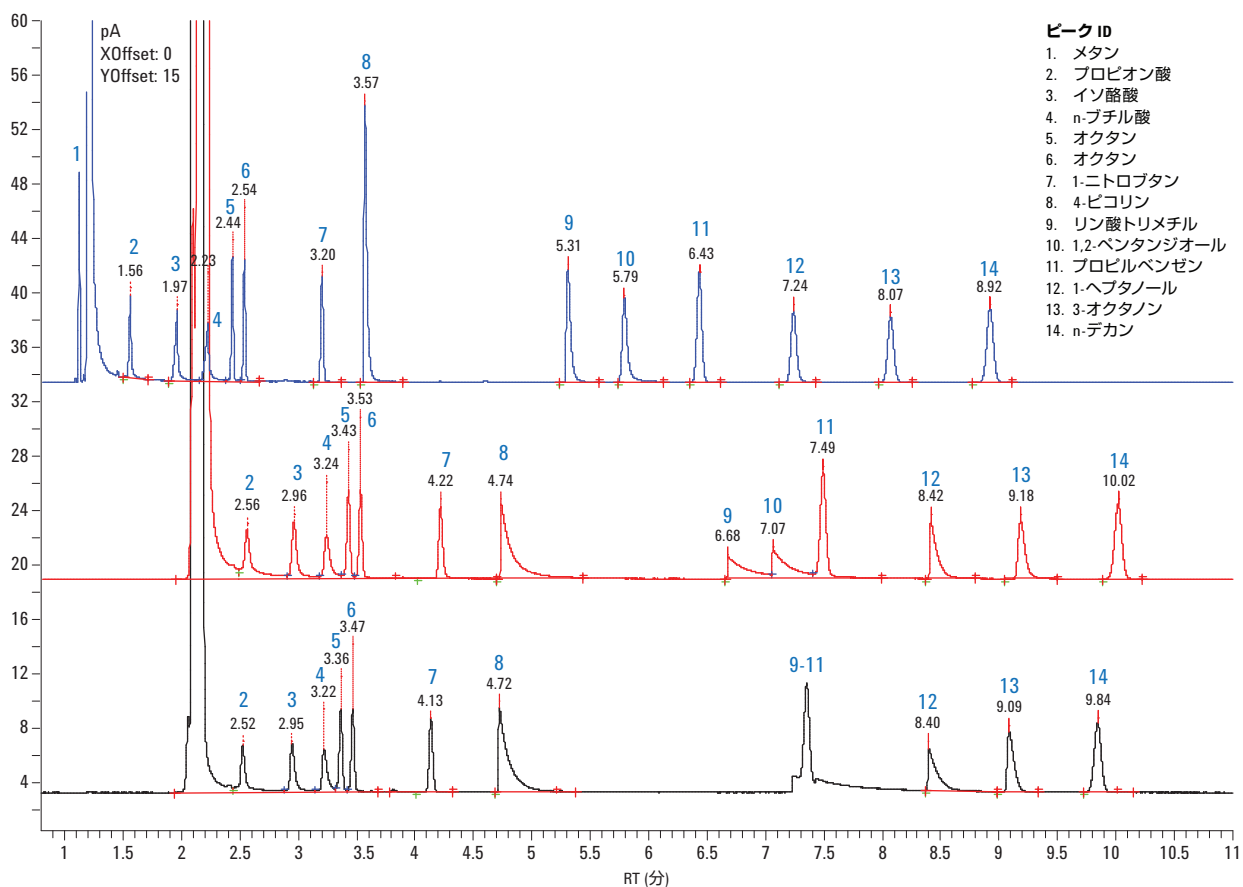


図 5. さまざまなタイプのチューブの比較、6 m x 0.53 mm、高不活性混合物 2 を使用。メソッドは図 2 を参照。

温度安定性および柔軟性検査

機械的安定性はチューブにとって重要なパラメータの1つで、その評価には柔軟性検査を行いました。アジレントチューブと他社製チューブの数サンプルを、破損が発生する最小直径まで曲げました。各測定にはチューブ 15 cm を使用しました。チューブ 1 本あたりで測定を 10 回行い、最小バンド直径の平均値を計算しました。その後計算式を利用して、最小バンド半径を力値に変換しました。これはチューブの内径に依存します (表 3)。力が強ければ強いほど、チューブは強力になります。図 6 は、アジレントチューブと他社製チューブの強度を内径別に比較したものです。細かいアジレントチューブと他社製チューブ (内径 0.12 と 0.18 mm) では強度に大きな違いはありませんでした。しかし、内径 0.53 mm では、Agilent Ultimate Plus チューブは他社製チューブと比べて優れた結果を示しました。

長期にわたる熱曝露がアジレントチューブの強度に与える影響を調査するために、温度安定性と柔軟性を組み合わせた実験を行いました。数種類のアジレントチューブについて、360 °C で 144 時間、熱曝露する前と後の強度を測定しました (図 7)。測定結果は、内径 0.53 mm の場合を除くすべての内径で、全体的に寿命試験の前と後でアジレントチューブの強度に目立った差がないことを示しました。直径の小さなチューブと比べ、内径が大きければ大きいほど、表面積が大きくなりますから、この結果は妥当でした。

表 3. 最小バンド半径からの力値の計算

内径 (mm)	式
< 0.25	$y = 1600.1x^{-1.001}$
0.32	$y = 2123.9x^{-1.005}$
0.53	$y = 3455x^{-1.003}$

y = 力値、x = 最小バンド半径

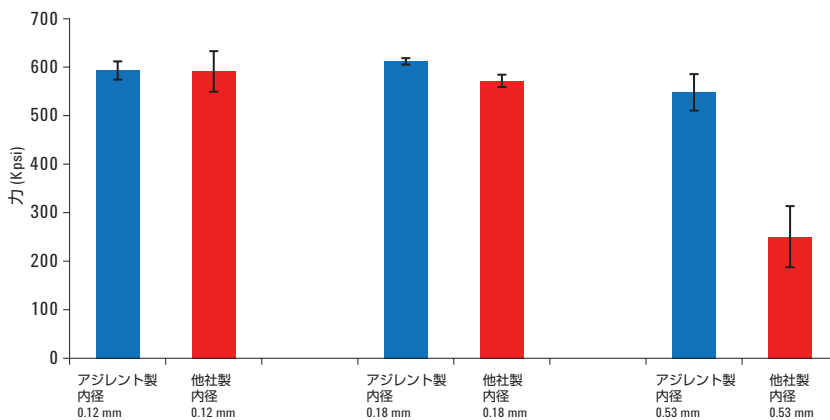


図 6. アジレントチューブと他社製チューブの内径別強度テスト

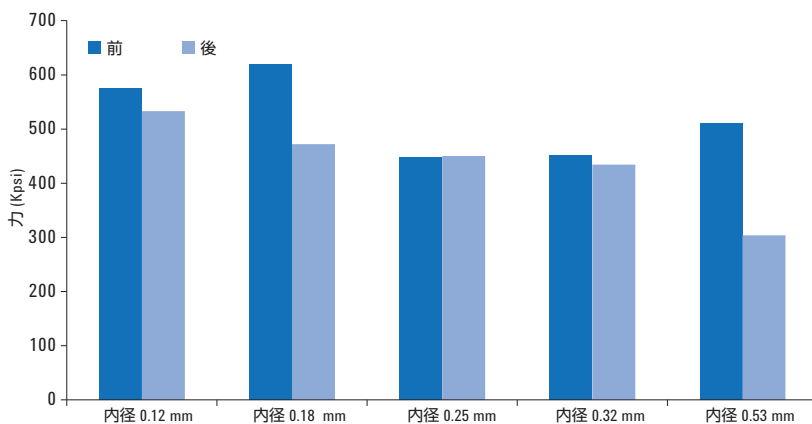


図 7. 寿命試験 (360 °C に 144 時間曝露) 前後のアジレントチューブの強度。

また、360 °C に 72 時間曝露する温度安定性検査を行い、アジレントフューズドシリカ不活性化チューブ 8 種類 (左) と他社製フューズドシリカ不活性化チューブ 1 本 (右側、矢印で示したものを) を比較しました (図 8)。熱曝露前の外部ポリイミドコーティングの色はチューブすべて同じでした (上の写真)。長期間の熱曝露後、アジレントチューブの外部コーティングには変化はありませんでしたが (下の写真、左から 8 本のチューブ)、他社製チューブの外部コーティングは濃い色に変化していました (下の写真、右側のチューブ)。これはポリイミドコーティングがダメージを受けた結果です。これはチューブの寿命を短くし、プレスフィットユニオンで使用するときリークのないシールの達成を困難にする脆さにつながります。

表 4. アジレント不活性化フューズドシリカチューブ注文の手引き。各種内径、長さのチューブをご用意しております。

部品番号	説明
CP801206	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.12 mm × 6 m
CP801805	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.18 mm × 5 m
CP801806	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.18 mm × 6 m
CP801810	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.18 mm × 10 m
CP802505	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.25 mm × 5 m
CP802510	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.25 mm × 10 m
CP802530	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.25 mm × 30 m
CP803205	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.32 mm × 5 m
CP803210	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.32 mm × 10 m
CP803230	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.32 mm × 30 m
CP805305	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.53 mm × 5 m
CP805306	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.53 mm × 6 m
CP805310	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.53 mm × 10 m
CP805330	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.53 mm × 30 m
CP801505	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.15 mm × 5 m
CP801510	フューズドシリカ, Ultimate Plus 不活性化, 0.15 mm × 10 m

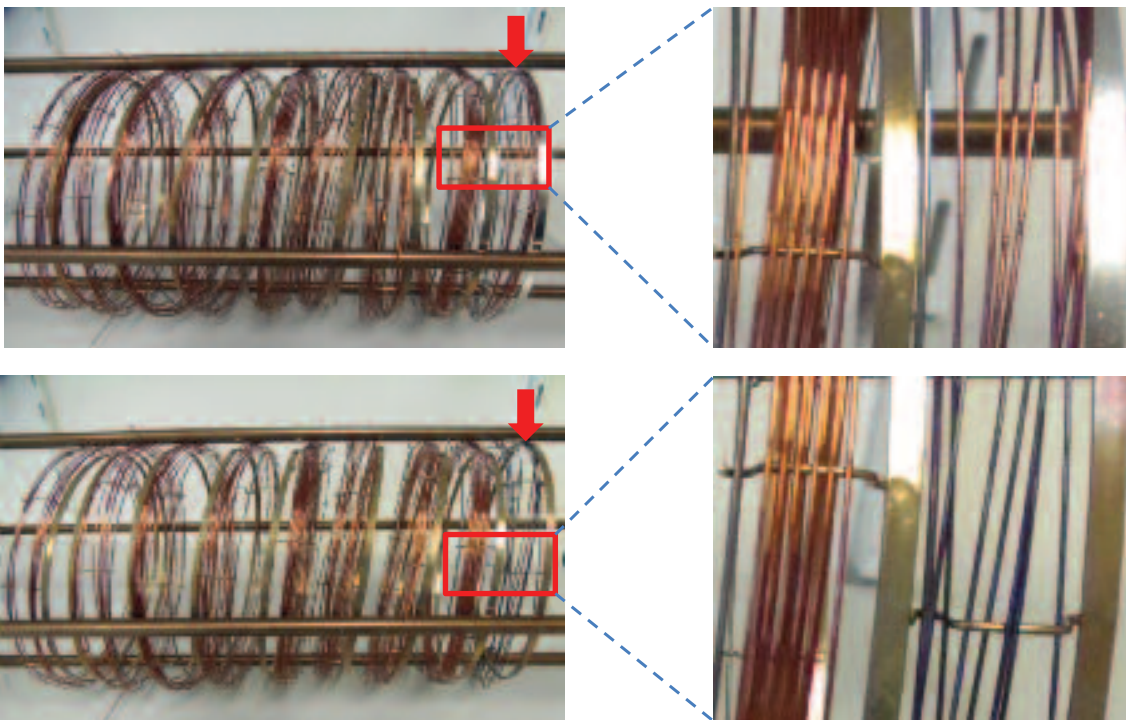


図 8. 360 °C、72 時間の温度安定性検査前 (上) と後 (下) のアジレントフューズドシリカチューブ 8 本 (左) と他社製フューズドシリカチューブ 1 本 (右)

結論

他社の不活性化フューズドシリカチューブと比べ、Agilent Ultimate Plus チューブは、不活性度、機械的強度、および熱安定性について、全体的に優れた性能を示しました。したがって、ガードカラムやリテンションギャップ、GC リストリクタを使用する GC または GC/MS アプリケーションでは、アジレントチューブの使用をお勧めします。表 4 に部品番号と製品説明をまとめます。

参考文献

1. Anon. DuraGuard Columns: GC Columns with Built-In Protection. Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5988-7215EN (2002).
2. Doris Smith, Ken Lynam. Evaluating CLP and EPA Methods for Pesticides in Water Using Agilent J&W DB-CLP1/DB-CLP2 GC columns. Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-0615EN (2012).
3. James D. McCurry. 「Agilent 7693A オートサンブラ(ALS) を用いたバイオディーゼル油の標準溶液及びサンプル前処理の自動化」、アプリケーションノート、アジレント資料番号 5990-3781JAJP (2009).
4. Yamin Wang 「石油ガスおよび天然ガスに含まれる硫黄化合物の分析」、アプリケーションノート、アジレント資料番号 5991-4643JAJP (2014).
5. J. Luong, R. Gras, W. Jennings. J. Sep. Sci. **30**, 2480 (2007).
6. Anon. 「Agilent J&W Ultra Inert GCカラム: 活性のある分析対象成分に取り組むための新しいツール」、技術概要、アジレント資料番号 5989-8665JAJP (2008).

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。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2014
Printed in Japan September 5, 2014
5991-5142JAJP



Agilent Technologies