

高温 GC カラムの効率に対する 温度の影響

著者

Vanessa Abercrombie

概要

360 °C 以上の高温でガスクロマトグラフィー (GC) 分析を実行する最良の方法については、意見が分かれています。フューズドシリカカラムを用いた高温ガスクロマトグラフィーアプリケーションでは、400 °C を超えて使用すると問題が生じる可能性があります。たとえ 400 °C を超えた条件において安定した性質を持つ相だとしても、最終的にはフューズドシリカのポリイミドコーティングが焼き尽き、カラムがもろくなるためです。この技術概要では、400 °C を超える温度の Agilent J&W DB-5ht カラム相への影響を検討します。

はじめに

360 °C を超える高温アプリケーションの場合、カラムチューブと固定相の温度の範囲を考慮しなければなりません。標準のポリイミドコーティングフューズドシリカカラムは容易に使用でき、最高 360 °C で使用しても、ポリイミドコーティングの劣化はありません。しかし、360 ~ 400 °C でこれらのカラムを使用すると、標準チューブでは問題が発生します。360 ~ 400 °C の温度範囲のアプリケーションでは、これよりも高い温度で使用できるように設計されたポリイミドコーティングカラムを使用する必要があります。高温フューズドシリカカラムは、最高 400 °C までしか使用できません。オープンの温度が 400 °C を超えると、ポリイミドがはがれ落ち始め、カラムが壊れたり傷ついたりして破損しやすくなります^{1~3}。また、高温アプリケーションでは、固定相の安定性も考慮する必要があります。最高操作温度 (MAOT) が各相に対して規定されています。長時間にわたって MAOT を超えて使用すると、固定相は取返しのつかない損傷を受け、吸着部位が増大し、ピークテーリングの原因となります⁴。

DB-5ht GC カラムの操作温度範囲は最高 400 °C で、フューズドシリカチューブおよび固定相はこの温度で長時間使用できます。この技術概要では、DB-5ht GC カラムの熱安定性と効率を他社の 5ht カラムと比較し、DB-5ht カラム相の優れた安定性を実証します。またに、MAOT を超えて使用した場合に、高温 GC カラムのポリイミドコーティングで発生し得る事象も調査しました。最後に、他社の高温チューブと比較した Agilent 高温フューズドシリカの利点を実証しました。

試薬と実験方法

マルチモード注入口付き Agilent 7890 GC/FID、Agilent 7693 オートサンプラと Agilent MassHunter ソフトウェアを使用して、GC/FID 分析をしました。デュアル注入を実行するようにメソッドを設定しました。

標準溶液の調製

各分析対象物は Sigma-Aldrich 社から購入して、ヘキサンで濃度 0.25 mg/mL に調製しました。

GC 分析条件

パラメータ	設定値
カラム	Agilent J&W DB-5ht, 30 m × 0.25 mm, 0.10 µm (p/n 122-5731) X 社製 5ht カラム, 30 m × 0.25 mm, 0.10 µm Y 社製 5ht カラム, 30 m × 0.25 mm, 0.10 µm
キャリア	ヘリウム、定流量、1 mL/min
オープン	90 °C (30.0 分間)、20 °C/min で 400 °C まで上昇 (60 分間) 90 °C (30.0 分間)、20 °C/min で 430 °C まで上昇 (60 分間)
注入口	MMI 注入口、スプリットモード、300° C、スプリット比 50:1
注入口ライナ	ウルトライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール (p/n 5190-2295)
GC/FID	Agilent 7890B GC、FID 付き
サンプラ	Agilent 7693 オートサンプラ
FID 条件	
温度	380 °C
水素	30 mL/min
空気	400 mL/min
カラム + メークアップガス	25 mL/min

消耗品

セプタム	ブリード/温度最適化 (BTO)、11 mm セプタム (p/n 5183-4757、50 個)
バイアル	2 mL、スクリュートップ、茶色、ラベル付き、認定 (p/n 5182-0716、100 個)
バイアルインサート	150 µL ガラスインサート (p/n 5183-2088、100 個)
バイアルキャップ	9 mm 青色スクリューキャップ、PTFE/赤色シリコンセプタム (p/n 5185-5820、500 個)
注入口/FID	グラファイトフェラル (p/n 500-2114、10 個)

結果と考察

標準溶液を DB-5ht GC カラムと X 社製 5ht カラムに同時に注入して、90 °C の等温で 30 分間保持した後、最終温度 400 °C にまで昇温して 1 時間保持しました。400 °C でのカラムの保持時間が合計 40 時間になるまで、この分析を繰り返しました。図 1 は、400 °C で 40 時間にわたって使用したときの X 社製 5ht 相の劣化を示しています。400 °C で 20 時間使用した後のナフタレン、トリデカン、デカン酸メチルのピークテーリングが目立ちます。しかし、400 °C で 40 時間使用した後では、このテスト混合物すべてに深刻なピークテーリングが現れました。n-トリデカンなどのアルカンのテーリングは、固定相の進行性破壊が原因でピークテーリングを起こす活性点が生じ、吸着部位が作られたことを証明しています。

図 2 に、DB-5ht カラムを用いて同じテスト混合物を同時に注入し、同じく 400 °C で 40 時間にわたって使用した場合のクロマトグラムを示します。400 °C での 40 時間にわたる使用で各分析対象物のピーク形状は左右対称で、規定の MAOT での長時間の運転後も固定相が安定していることが分かります。

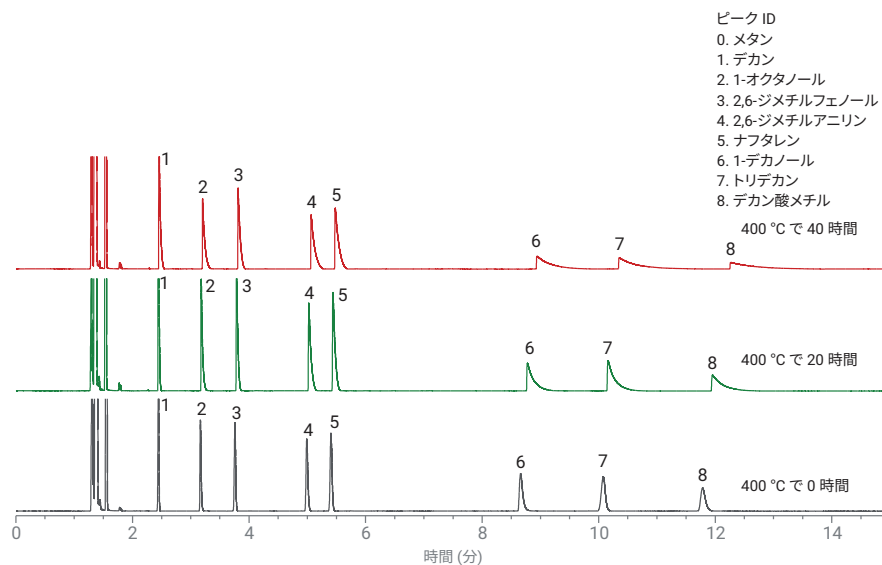


図 1. X 社製 5ht カラムを用いて 400 °C で 40 時間にわたってテスト混合物を分析した結果

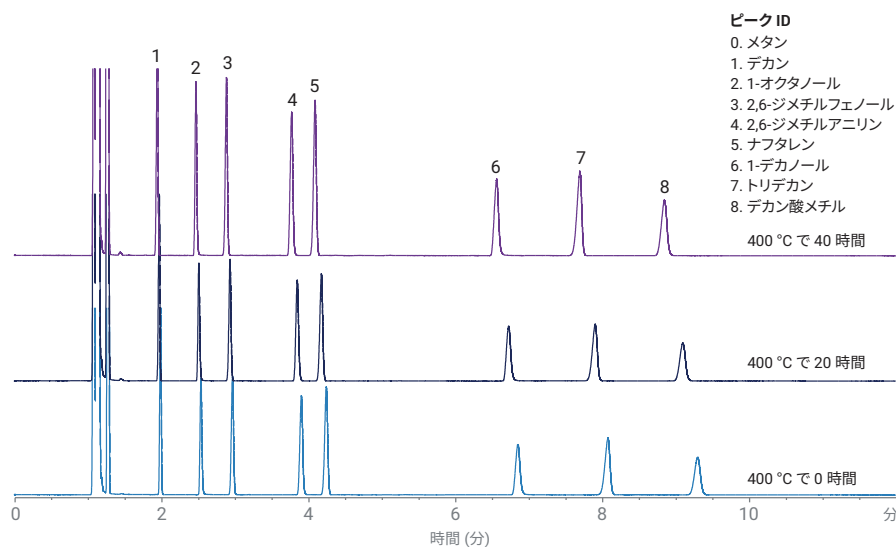


図 2. Agilent J&W DB-5ht を用いて 400 °C で 40 時間にわたってテスト混合物を分析した結果

X 社製 5ht カラムでのピーク対称性の損失は、固定相が劣化したことを示すだけではありません。一方で、図 3 に示すように、DB-5ht は固定相が安定していました。図 4 から、400 °C で 15 時間使用した後、X 社製 5ht ではトリデカンにおいてメートルあたりの段数が急激に減少したことが分かります。逆に、トリデカンについての DB-5ht のメートルあたりの段数は一定を保ち、40 時間後にわずかに減少しています。400 °C で 長時間使用した後の DB-5ht のメートルあたりの段数の安定性から、X 社製 5ht カラムと比べて DB-5ht のカラム寿命が長くなると判断できます。

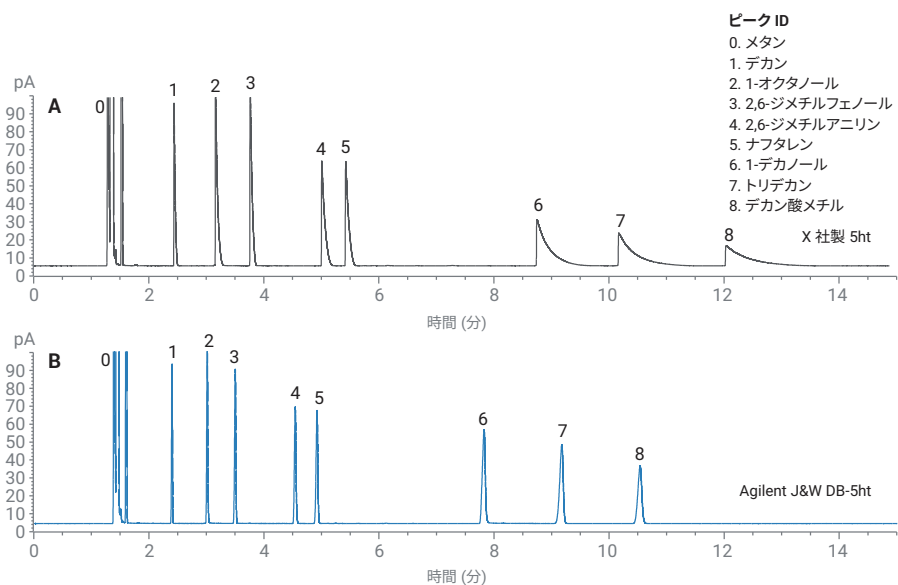


図 3. Agilent J&W DB-5ht と X 社製 5ht カラムに同時に注入したテスト混合物を 400 °C で 40 時間にわたって分析した結果

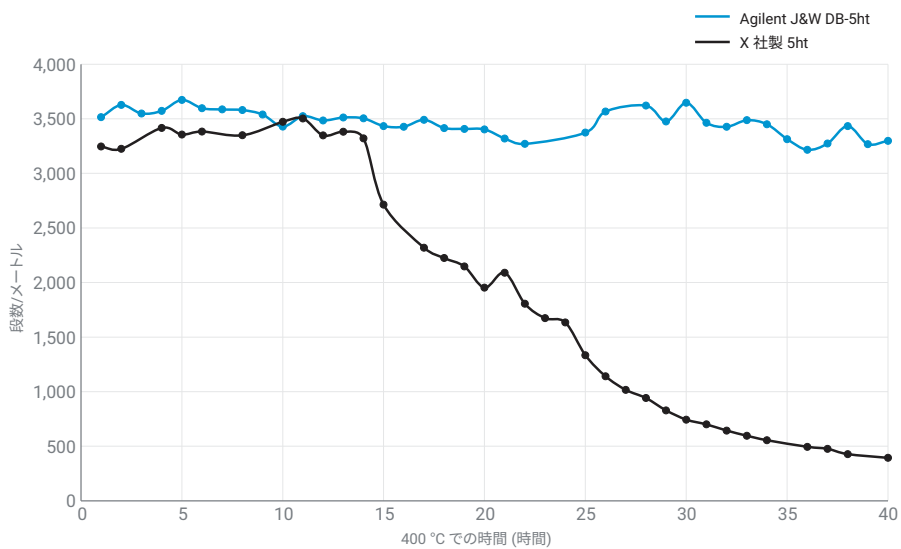


図 4. 400 °C での 40 時間にわたる使用での Agilent J&W DB-5ht と X 社製 5ht カラムの効率の比較

DB-5ht フェーズドシリカカラムは規定の MAOT が 400 °C で、これにより、条件の厳しいアプリケーションに対しても堅牢性および長いカラム寿命を保証しています。しかし、他社は 5ht フェーズドシリカカラムで 430 °C の温度上限を達成できると仕様に示しています。図 5 に、430 °C で 8 時間にわたって使用したときの、規定の最高温度 430 °C の他社製カラムと DB-5ht の直接比較を示しています。図 3 と同様に、図 5 でも X 社製 5ht カラムで深刻なピークテーリングが現れていますが、DB-5ht カラムでは現れていません。DB-5ht カラム相は他社の 5ht カラム相よりも、430 °C で安定していることが分かります。

図 6 では、図 4 と同様に、トリデカンにおいて、DB-5ht カラムと比べ X 社製 5ht カラムでは、メートルあたりの段数が大幅に減少しています。X 社製 5ht で最終温度を 430 °C に上げた場合に現れた違いは、430 °C で 4 時間使用した後に、メートルあたりの段数が減少しはじめ、一方、400 °C の場合は 15 時間後に減少し始めたことです。つまり、X 社製 5ht 相は 400 °C よりも 430 °C で使用した場合に、より速く劣化しました。DB-5ht の場合は規定の MAOT よりも 30 °C 高い 430 °C で 5 時間使用した後わずかに効率が低下しますが、X 社製 5ht カラムほど深刻なものではありません。

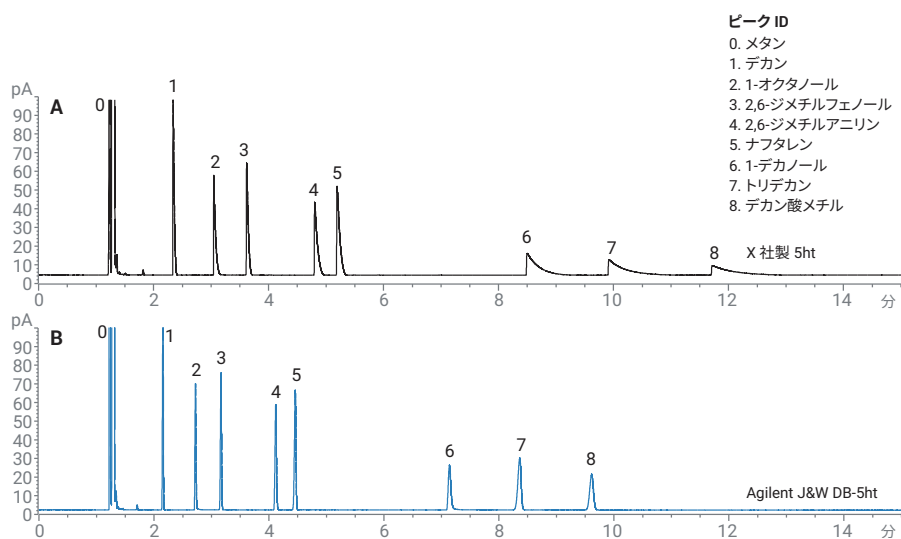


図 5. Agilent J&W DB-5ht と X 社製 5ht カラムに同時に注入したテスト混合物を 430 °C で 8 時間にわたって分析した結果

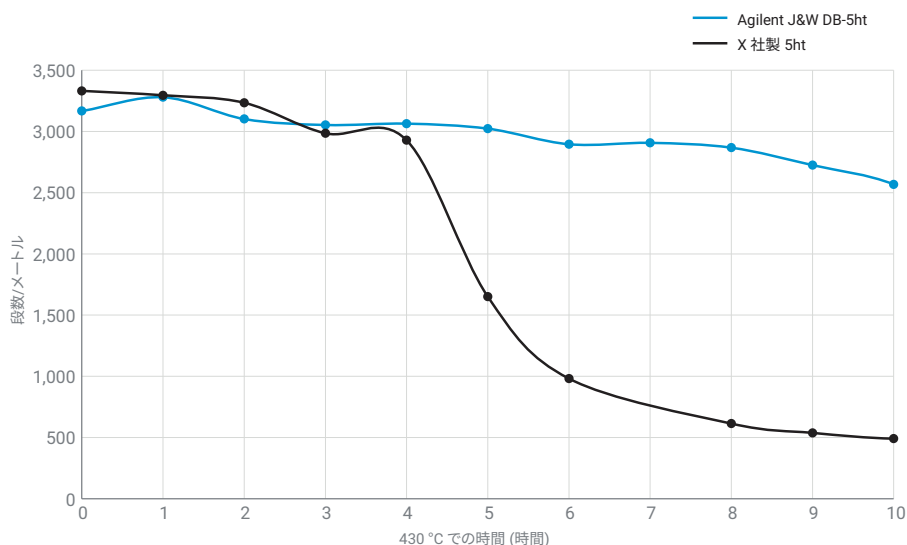


図 6. 430 °C での 10 時間にわたる使用での Agilent J&W DB-5ht と X 社製 5ht カラムの効率の比較

標準ポリイミドは長時間 360 °C 以上の温度にさらされると崩壊が始まり、はがれ落ちますが、高温ポリイミドは最高 400 °C で使用できます。図 7A と 7B は、ポリイミドの崩壊過程がどのように見えるかを示しています。フューズシリカへのポリイミドの不均一なコーティングによって弱い部分が生じ、そこでポリイミドの酸化が最初に生じた後、カラム全体に広がります。図 7A では、Y 社製 5ht カラムのコーティングがほぼはがれ落ち、わずかなポリイミドが数か所に残った、カラムの不均一なポリイミドコーティングを示しています。ポリイミドの損失により、カラムは非常にもろくなりました。図 7B に示すように、DB-5ht カラムは均一なポリイミドコーティングが残っており、MAOT で 25 時間使用した後も柔軟性を維持していました。

結論

Agilent J&W DB-5ht GC カラムは最高温度 400 °C で、X 社製 5ht カラムよりも安定しており、高温アプリケーションにより適した選択です。400 °C での長時間の使用を通して、テスト混合化合物のピーク形状と効率は一定に保たれ、X 社製 5ht カラムと比べて総合的に長いカラム寿命を示しています。非常に高い温度にさらされた場合も DB-5ht カラムのポリイミドコーティングは Y 社製 5ht カラムよりも長時間維持され、DB-5ht では柔軟性をより長く維持できます。400 °C を超える温度が要求される場合は、不活性化されたステンレス GC カラムを使用する必要があります。

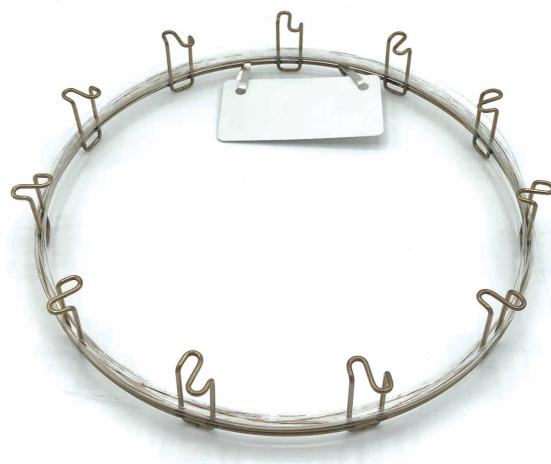


図 7A. 400 °C で 25 時間使用した後の Y 社製 5ht カラム



図 7B. 400 °C で 25 時間使用した後の Agilent J&W DB-5ht カラム

参考文献

1. Ettre, L. S. Evolution of Capillary Columns for Gas Chromatography. *LCGC* **2001** (January), 19(1), 48–59.
2. Hinshaw, J. V. The Making of a Column. *LCGC Europe* **2006** (Feb 01), 19(2), 93–98.
3. Griffin, S. Fused-Silica Capillary -The Story behind the Technology. *LCGC North America* **2002** (October), 20(10).
4. Reese, A.; Vickers, A.; George, C. GC Column Bleed: A MASS PerSPECTive. *Agilent Technologies*, publication number B-0442, **2001**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, May 23, 2019
5994-1013JAJP