

## Agilent J&W 不活性化ステンレス GC カラム による最適な高温 GC 分析

### 著者

Vanessa Abercrombie  
GC Applications Chemist,  
Chemistries and Supplies  
Division,  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

この技術概要では、高温 GC アプリケーションでの分析の戦略と金属 GC カラムの選択について解説します。Agilent UltiMetal および ProSteel GC カラムは、フューズドシリカカラムと同一の相を使用し、430 °C までの高温で長時間使用できるという利点があります。高分子量のアルカンを分析するアプリケーションでは、短い、薄膜の GC 不活性化ステンレス UltiMetal カラムまたは ProSteel カラムにより、重い化合物をカラムから溶出し、十分に低いブリードで最大 C<sub>114</sub> ~ C<sub>120</sub> を検出できる感度を保持できます。

はじめに

GC カラムの最高操作温度 (MAOT) を決定する際は、次の 2 つの要素を考慮します。

- 相の MAOT
- カラムの材質の MAOT

ポリエチレングリコールなどの一部の相で、MAOTは、Agilent J&W DB-WAX UIの 250/260 °Cや、Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムの 280/290 °Cのように比較的低くなる場合があります。相のMAOTが最高温度の制限要素となっています<sup>1, 2</sup>。一方、ジメチルポリシロキサン (PDMS) や 5 % フェニルジメチルポリシロキサンなどの他の相は熱安定性があるため、等温での温度上限は、相がコーティングされているキャピラリーチューブの種類によって決まります。

標準的なポリイミドコーティングのフューズドシリカカラムのMAOTは360 °C であり、360 ~ 400 °C で使用されるアプリケーションには、特別に設計された高温ポリイミドコーティングのカラムが必要です。高温フューズドシリカカラムは、400 °C まで使用できます。オープン温度の上昇に伴い、ポリイミドがはがれ落ち始め、カラムがもろくなり破損しやすくなります<sup>3</sup>。このため、400 °C を超える温度が必要となるアプリケーションでは、不活性化ステンレス GC カラムを使用する必要があります。Agilent UltiMetal または ProSteel GC カラムは、アジレントの 2 種類の不活性化ステンレス GC カラムです。これらのカラムは、最高 430 ~ 450 °C で使用でき、フューズドシリカカラムと同じ相を使用しています。不活性化ステンレスチューブは温度上限がさらに高く、同じアジレントの相を使用しているため、より高温の範囲で同等の選択性を実現できます。

ASTM (ASTM D2887) は、擬 似 蒸 留 (Sim Dis) などのアプリケーション用に、約 -42 ~ 615 °C の標準沸点 (AEBP) の範囲でサンプルを分析するためのガイドラインを定めています。より長い、高分離能の高温金属カラムを使用する場合、すべての化合物を溶出するには、430 °C の最終温度で非常に長いホールド時間が必要であり、さらにキャリアオーバーのリスクもあります。一方、5 m × 0.53 mm のように、より短く、口径がより大きい薄膜のカラムを用いることで、適切な時間内に C<sub>120</sub> までの溶出が可能になります。

Agilent J&W DB-HT Sim Dis ProSteel GC カラムは、簡単に切断でき、高温で長時間にわたる耐久性があり、低ブリードで、ベースライン補正を実行しなくても C<sub>114</sub> ~ C<sub>120</sub> までの化合物を検出できます。

実験方法

試薬と実験方法

マルチモード注入口付き Agilent 7890B GC/FID、Agilent 7693 オートサンブラと Agilent MassHunter ソフトウェアを用いて GC/FID 分析しました。デュアル注入が実行できるようにメソッドを設定しました。

GC 分析条件

| 高分離能カラム      |                                                                            |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------|
| カラム          | Agilent J&W VF-5ht、フューズドシリカ、30 m × 0.25 mm × 0.10 μm (p/n CP9046)          |
|              | Agilent J&W VF-5ht、UltiMetal、30 m × 0.25 mm × 0.10 μm (p/n CP9092)         |
| キャリア         | ヘリウム、定流量、1 mL/min                                                          |
| オープン         | 90 °C (30 分間)、20 °C/分で 430 °C まで昇温 (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                                                     |
| サンブラ         | Agilent 7693A 自動液体サンブラ                                                     |
| 高温金属カラム      |                                                                            |
| カラム          | Agilent J&W DB-HT Sim Dis ProSteel、5 m × 0.535 mm × 0.15 μm (p/n 145-1001) |
|              | X 社製金属 Sim Dis カラム、5 m × 0.535 mm × 0.15 μm                                |
| キャリア         | ヘリウム、定流量、18 mL/min                                                         |
| オープン         | 40 °C (0 分間)、10 °C/min で 430 °C まで昇温 (20 分間)                               |
| 注入口          | MMI 注入口、スプリットレスモード、100 °C (0.5 分)、10 °C/min で 430 °C まで昇温                  |
| 注入口ライナ       | ウルトライナート、2 mm ディンプル、スプリットレス (p/n 5190-2297)                                |
| GC/FID       | Agilent 7890B GC、FID 付                                                     |
| サンブラ         | Agilent 7693 オートサンブラ                                                       |
| FID 条件       |                                                                            |
| 温度           | 430 °C                                                                     |
| 水素           | 30 mL/min                                                                  |
| 空気           | 400 mL/min                                                                 |
| カラムプラスメークアップ | 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、認定付 (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、内径 0.25 mm カラム (p/n 500-2114、10 個)                              |
|              | グラファイトフェラル、内径 0.80 mm カラム (p/n 500-2118、10 個)                              |
| FID ジェット     | 高温用、61.5 mm (p/n 19244-80620)                                              |

## 標準液の調整

各化合物は、Sigma-Aldrich から購入し、高分離能、高温カラムの比較のために、ヘキサンで 0.25 mg/mL の濃度に調製しました。n-パラフィン Polywax 500、655、1000 の標準は、Sigma-Aldrich から購入し、トルエンと二硫化炭素で 2.0 mg/mL の濃度に調製しました。

## 結果と考察

### 高分離能、高温 GC カラム

標準液を J&W VF-5ht フェーズドシリカ GC カラムと J&W VF-5ht UltiMetal GC 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 430 °C にまで昇温して 1 時間保持しました。430 °C でカラムが保持された時間が合計 17 時間になるまで、この実験を繰り返しました。図 1 は、430 °C で 5 時間にわたって使用した場合のフェーズドシリカカラムと UltiMetal カラムの 5 % フェニルポリジメチルシロキサン相の類似性を示しています。チューブの材質は異なりますが、フェーズドシリカカラムと UltiMetal カラムは相が同じであるため、リテンションタイム、ピーク形状、分離能は類似しています。

図 2 に、ポリイミドの劣化にともなってカラムの効率に生じた変化を示します。J&W VF-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、高温フェーズドシリカチューブの温度上限下での堅牢性と長いカラム寿命を保証しています。しかし、この MAOT は相に関連するものではありません。400 °C 以上で長時間使用していると、高温フェーズドシリカチューブでもポリイミドはいずれ劣化が始まり、はがれ落ちます。高温フェーズドシリカに対して推奨されている MAOT よりも 30 °C 高い 430 °C で 12 時間使用した後、トリデカンにおいて効率の低下が始まります。

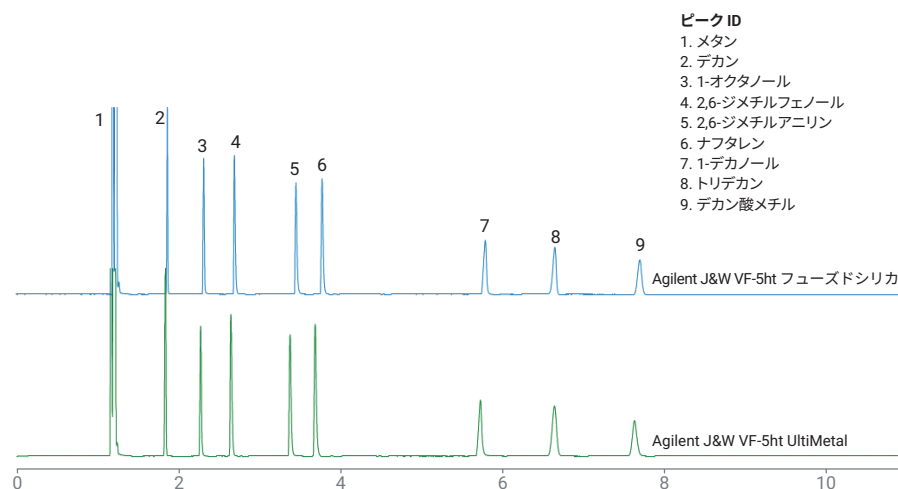


図 1. Agilent J&W VF-5ht フェーズドシリカカラムと Agilent J&W VF-5ht UltiMetal GC カラムを 430 °C で 5 時間使用した後のテスト混合物の分析

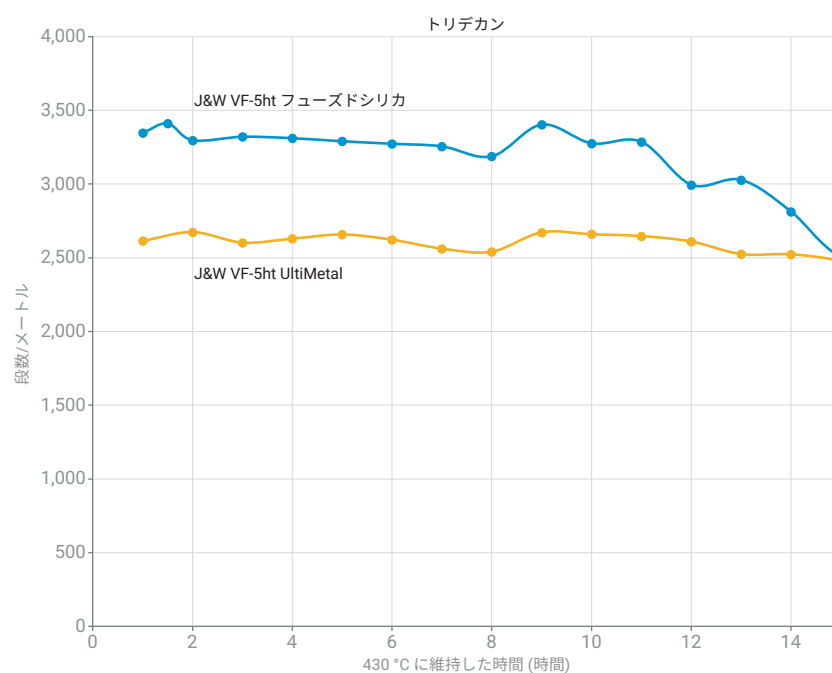


図 2. 430 °C で 15 時間使用した場合の Agilent J&W VF-5ht フェーズドシリカおよび J&W VF-5ht UltiMetal の効率

図 3 は、規定の MAOT よりも 30 °C 高い温度で長時間使用した後、フューズドシリカカラムがどのような状態になるかを示しています。MAOT よりも高温で 15 時間使用した後、ポリイミドが焼き尽き、フューズドシリカに弱い部分が生じて、そこでは相が酸素にさらされ相の劣化が始まっています。

図 2 に示すように、金属 GC カラムは通常、フューズドシリカカラムよりもカラム効率が劣ります。これはカラムの固定相と金属表面の間の表面エネルギーの差によるもので、液体固定相の分散がシリカ表面ほど効率的に行われません。この低いカラム効率は、沸点が近い化合物の分離に影響を与える場合がありますが、このような分析は高温アプリケーションでは一般的ではありません。図 2 に、高温 GC カラムの利点が反映されています。400 °C を超えるアプリケーションでは、金属 GC カラムが一貫性のあるカラム効率を提供しており、高温で長時間使用する条件の厳しいアプリケーションにも対応できる堅牢性を示しています。

### 高温アプリケーションに最適な GC カラムの構成

高温 GC アプリケーションの成功のためのベストプラクティスを次に示します。

- 400 °C を超える温度に耐えられる不活性化ステンレスカラムを組み合わせ使用
- 長さが短く直径の大きいカラムを使用し、化合物の検出器への到達を高速化
- より薄いカラム相を使用することで、カラムブリードを低減し、化合物の保持を短縮して、より高い分子量の化合物を検出する能力を向上

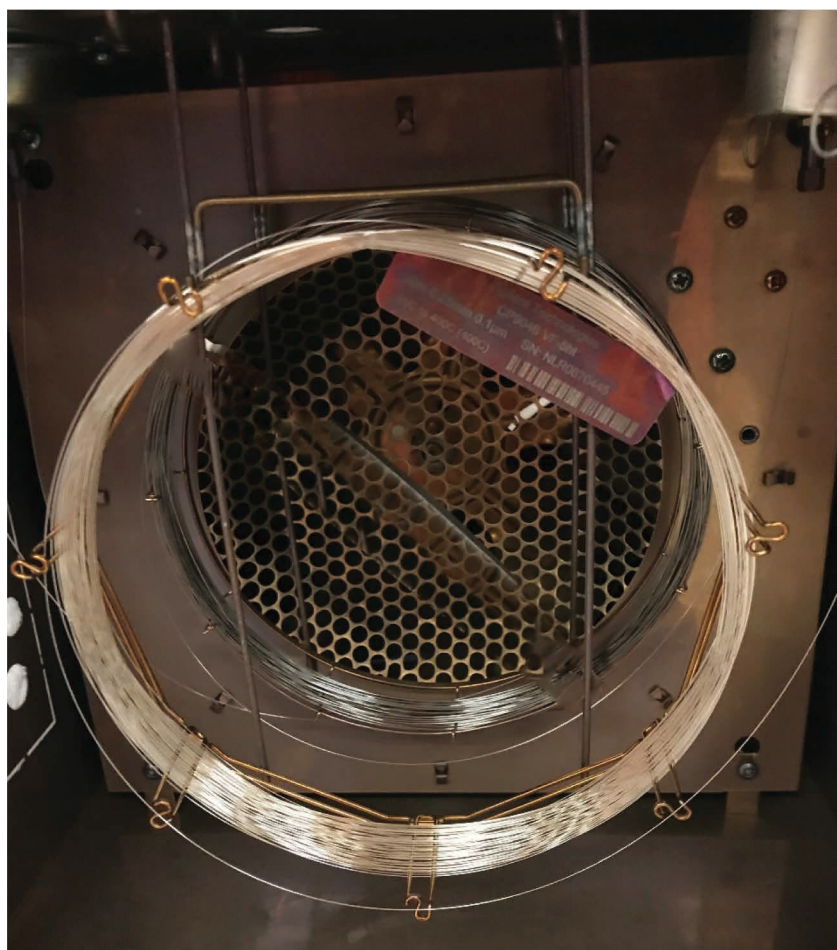


図 3. 430 °C で 15 時間使用した後の Agilent J&W VF-5ht フューズドシリカカラムと Agilent J&W VF-5ht UltiMetal GC カラム。金属カラムはフューズドカラムよりも高温で長時間安定しています。

低沸点化合物の高分離能のためには標準的な膜が必要ですが、重質原油中の高沸点の化合物を分析するには、より薄い 0.15  $\mu\text{m}$  以下の膜が必要です。

### Agilent ProSteel 不活性化ステンレス GC カラムによるブリードの低減

図 4 に、J&W DB-HT Sim Dis ProSteel GC カラムと X 社製の金属 Sim Dis GC カラムに同時に注入した Polywax 655 の標準的分析結果を示します。Polywax 655 は  $\text{C}_{90}$  までの範囲のアルカンを含んでいます。両方の GC カラムですべての炭化水素が検出されていますが、X 社製の金属 Sim Dis GC カラムはカラムブリードが DB-HT Sim Dis よりもはるかに高くなっています。オープンが  $400^\circ\text{C}$  を超えると、X 社製の金属 Sim Dis カラムに見られるカラムブリードの増大が始まり、 $430^\circ\text{C}$  で  $87.0\text{ pA}$  の最終カラムブリードに達するまで続き、後に溶出する炭化水素の積分や検出が困難になります。一方、DB-HT Sim Dis GC カラムのブリードはわずか  $17.3\text{ pA}$  です。これは、アジレントの固定相の品質が高いことを示しています。また、より高い分子量の炭化水素を容易に検出できます。

### 炭素範囲の拡大

最高  $430^\circ\text{C}$  で極めて低いブリードであるため、DB-HT Sim Dis を使用するとキャリーオーバーなしに、さらに幅広いアルカンの分析、最大  $\text{C}_{114}$  の物質の溶出と明確な検出が可能となります。図 5 に、DB-HT Sim Dis によるパラフィン標準の Polywax 500、Polywax 655、Polywax 1000 の注入の分析結果の重ね合わせたものを示します。バックグラウンドシグナルを変更することなく、 $\text{C}_{12}$  から  $\text{C}_{114}$  までの炭素範囲を分析できることが分かります。DB-HT Sim Dis GC カラムではブリードが低いため、ピークをより正確に積分して定量結果の精度を向上できます。

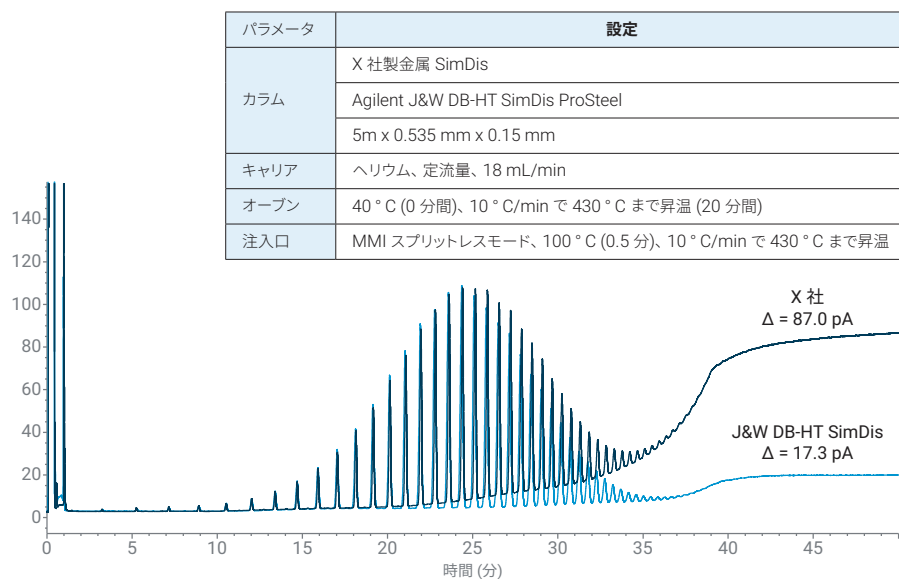


図 4. Agilent J&W DB-HT Sim Dis ProSteel カラムと X 社製 Sim Dis metal GC カラムでの Polywax 655 の分析

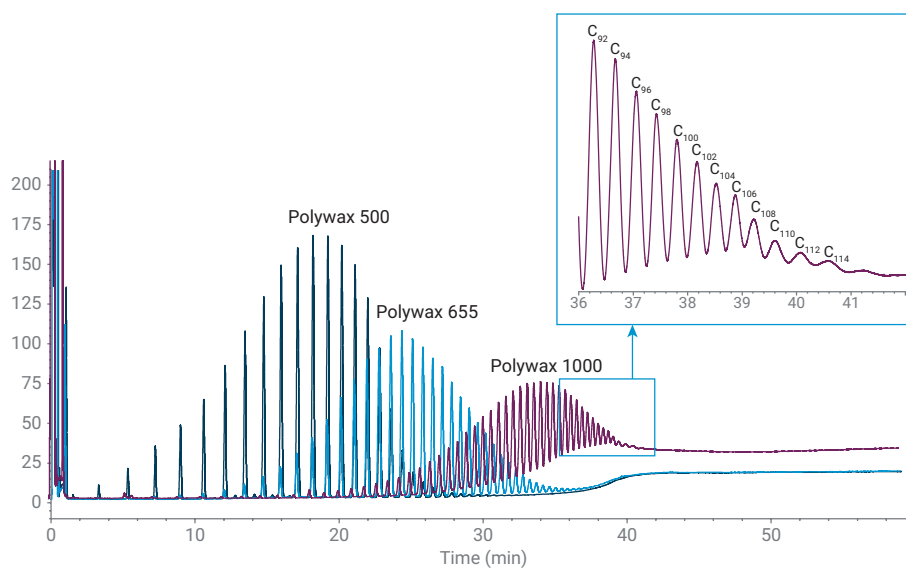


図 5. Agilent J&W DB-HT Sim Dis ProSteel カラムでのパラフィン Polywax 標準の分析

## 高温アプリケーションにおける キャリーオーバー

疑似蒸留などのアプリケーションを実行するために必要な極めて高い温度でも、非常に重い化合物を溶出するには十分に高い温度ではなく、後続の注入にキャリーオーバーすることがあります。キャリーオーバーの一般的な原因は、不十分な最高オープン温度と化合物の注入口気化にあります。注入口の熱ディスクリミネーションが生じるのは、注入口ライナの表面積が十分でないために重い化合物が軽い化合物と同時に気化しない場合や、注入口温度が重い化合物を気化できるほど十分に高くない場合です。逆に、注入口が高温過ぎると、化合物が分解する可能性もあります。このため、広い分子量範囲でサンプルを分析する場合には、GC オープンから独立して温度を上げることができる注入口を使用することが重要です。このような注入口には、すべての化合物を十分に気化できるプログラマブル温度気化注入口 (PTV) またはマルチモード注入口 (MMI) があります。2 mm ディンプルライナなどの、熱をサンプルに効率的に伝播し、熱ディスクリミネーションを最小に低減する、十分な表面面積のあるライナも使用されます。

図 6 に、Polywax 500 と Polywax 1000 を組み合わせた注入およびその後のブランク注入を示します。クロマトグラムに示すように、パラフィン化合物の注入直後のブランク注入はキャリーオーバーを含まず、430 °C で低いブリードを維持しています。

## Agilent J&W 不活性化ステンレス GC カラムの使いやすさ

不活性化ステンレスカラムは使用が難しいという評判があります。Agilent UltiMetal および ProSteel カラムで必要となるのは、適切に切り取るための 1 つのツールのみで、簡単に切り取って適切なフェラルを使用して挿入できます。他のメーカーは、切断した後、金属 GC カラムの端にやすりをかけるための 2 つのツールを使用することを推奨しています。2 つのツールを使用しないと、クリーンな切断を実現するのは極めて困難です。やすりを使用してカラムの端をクリーンアップすると、GC カラムに小さな金属の削りくずが入ってし

まうことがあります。これらの削りくずによって活性点が生じ、また、水素炎イオン化検出器 (FID) を詰まらせて機器のメンテナンスに予定外のダウンタイムを招くことがあります。一方、Agilent UltiMetal および ProSteel 不活性化ステンレス GC カラムはいずれも、1 つのセラミックツールだけでカラムを適切に切り取ることができます。このツールは、金属の削りくずがカラムに入ることによる活性化のリスクを低減し、クリーンなカラム切断によって適切なクロマトグラフィーを実現することができます。

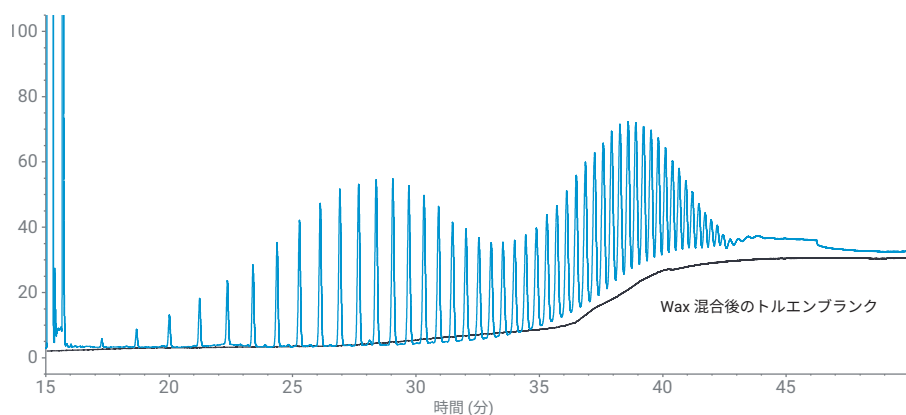


図 6. Agilent J&W DB-HT SimDis ProSteel カラムでの Polywax 500 および 1000 の混合物とその後のトルエンのブランク注入の分析

## 結論

400 °C 以上の高温が必要となるアプリケーションの場合、不活性化ステンレス GC カラムの使用が推奨されます。高温フューズドシリカでのポリイミドは、400 °C 以上の高温に長時間さらされると、最終的に崩壊を始めます。Agilent J&W UltiMetal GC カラムは高分離能、高温 GC 分析に対する選択肢を、Agilent ProSteel カラムはアプリケーション固有の高温分析に対する優れた選択肢を提供します。UltiMetal および Prosteel GC カラムはいずれも、不活性化されたステンレス製で、フューズドシリカカラムと同じ相が提供され、1 つのツールを使って適切に切断できます。

高温 GC アプリケーションを最適に実行し、最大 C<sub>114</sub> ~ C<sub>120</sub> の高分子量化合物を分析するには、相の厚さが 0.15 µm 以下で、長さが 5 m の短い不活性化ステンレス GC カラムを使用します。ProSteel GC カラムは、最高温度上限が 430 °C で、低カラムブリードを維持するため、高分子量化合物をより適切に検出して定量できます。アジレント独自の J&W ブランドの不活性化処理、ポリマー結合、架橋の高い品質、Agilent 不活性化ステンレス GC カラムの使いやすさによって、高温アプリケーションに最適な堅牢で耐久性に優れた GC カラムを実現しています。

## 参考文献

1. Abercrombie, V.; Provoost, L. 「Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムの熱安定性および最高温度の向上」 Agilent Technologies Application Note, publication number 5991-9035JAJP, **2018**.
2. Reese, A.; Vickers, A.; George, C. GC Column Bleed: A MASS PerSPECTive. Agilent Technologies, publication number B-0442, **2001**.
3. Abercrombie, V. 「高温 GC カラムの効率に対する温度の影響」 Agilent Technologies technical overview, publication 5994-1013JAJP, **2019**.

ホームページ

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto: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, September 23, 2019

5994-1385JAJP