

キャピラリカラム選択の目安

Guideline for Capillary Column Selection

キャピラリカラムの種類は現在50種類以上もあり、どのようなカラムを選べばよいのか迷うことが多くなりました。本アプリケーションニュースでは、キャピラリガスクロマトグラフィー

で分離に関係する要因のうち、カラムに関係する要因（カラムの液相、内径、長さ、膜厚等）についてご紹介いたします。

T.Wada

カラムの内径

Inner diameter of capillary column

Fig.1にカラム内径と理論段数/mおよび試料許容量の関係の例を示しました。内径が細いほど理論段数/mが高く、カラム分離効率が高いことがわかります。一方、試料負荷量は、内径が細いほど低くなることもわかります。つまりカラム内径が細くなるほど高分離能を有しますが、カラムに入る試料量も減らさないと本来のカラムの能力を生かせないこととなります。カラム内径の選択の目安をTable 1に示しました。

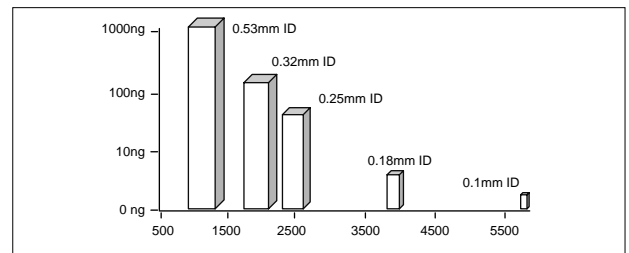


Fig.1 カラム内径と理論段数/mおよび試料許容量の違いの一例
An example of relationship between inner diameter of column, theoretical plate/m, and loadable amount.

カラムの長さ

Length of capillary column

カラム長さを30mと60mと変えて（他の条件は同じ）、芳香族の試料を分析したクロマトグラムをFig.2に示しました。恒温分析の場合、カラムの長さが2倍になると、分析時間は約2倍に、分離度は約1.4倍になります。カラムが長いほど分析時間が長くなりますが、分離は良くなります。また、価格も約2倍となることにも注意が必要です。カラムの標準的な長さは25~30mですが、このカラム長さでは温度条件等を変えても分離しない場合や、複雑な混合成分分析の場合には、より長いカラムを選択することをお勧めします。

Table 1 カラム内径の選択の目安

Guideline of selection for inner diameter of column

0.10mm ID 0.18mm ID 0.25mm ID	<ul style="list-style-type: none"> すばらしい分離能を持つが試料許容量が小さい 複雑な混合系の試料・Split注入に向く GC/MSに適している
0.32mm ID	<ul style="list-style-type: none"> 高い分離能を持ち、適度な試料許容量 複雑な混合系の試料にも対応 Split/Splitless注入およびダイレクト注入も可
0.53mm ID	<ul style="list-style-type: none"> 良好な分離能を持ち、試料許容量が大きい 純度測定や少量成分の分析に向く ダイレクト注入、パージ&トラップ、ヘッドスペース、オンカラム注入、大量注入で使用する 充填カラムからの置き換えが容易

カラムの膜厚

Film thickness of capillary column

最近ではキャピラリカラムの内径毎に多くの膜厚が用意されています。キャピラリカラムの膜厚を0.25 μ mと3 μ mと変えて（他の条件は同じ）、カラムテストmixturesを分析したクロマトグラムをFig.3に示しました。膜厚が厚いカラムでは、リテンションタイムの早い低沸点成分の分離が非常に良くなることがわかります。しかし高沸点成分の溶出は非常に遅れます。カラムの標準的な膜厚は、内径0.25mmで0.25 μ m、内径0.32mmは0.5 μ m、内径0.53mmの場合は1.0 μ mと考えられます。標準的な膜厚より厚膜のカラムは比較的低沸点化合物の分析に向いています。また標準的な膜厚より薄膜のカラムは比較的高沸点化合物の分析に向いています。

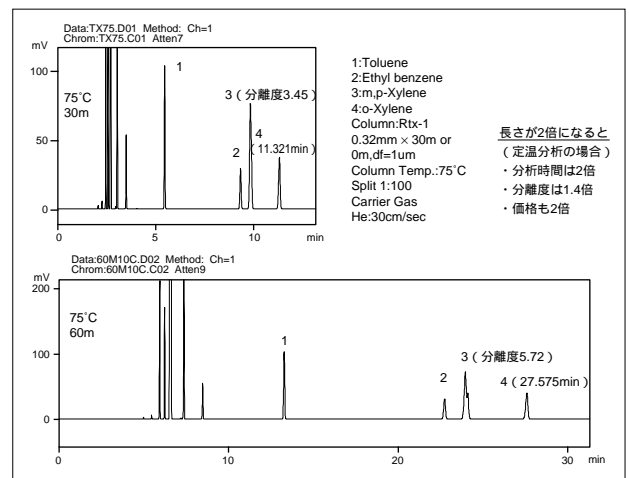


Fig.2 カラムの長さとの分離（恒温分析 30m vs. 60m）
Influence of column length(30m vs 60m)on separation

カラムの膜厚の選択は、目的成分の濃度とも関係してきます。キャピラリカラムの膜厚を0.25 μ mと3 μ mと変えて（他の条件は同じ）、ペンタンを分析したクロマトグラムをFig.4に示しました。0.25 μ mの薄膜カラムでペンタンを分析した場合、主成分のほかに不純物ピークが1本しか分離できませんでしたが、3 μ mの厚膜カラムで分析すると多数の不純物ピークが分離できました。このように純度試験や高濃度成分の分離の場合は厚膜カラムをお勧めします。

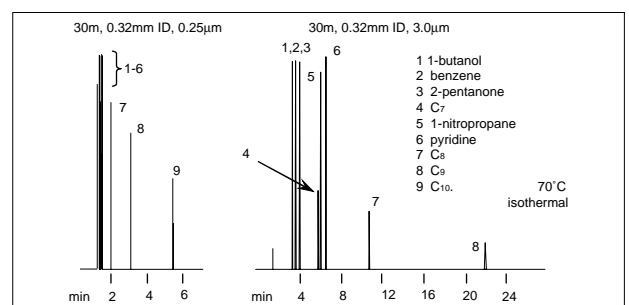


Fig.3 固定相膜厚との分離（0.25 μ m vs 3 μ m）
Influence of film thickness(0.25 μ m vs 3 μ m)on separation

内径と膜厚の異なるカラムを比較するには 値(相対)を計算しておくとう便利です。Table2にさまざまなカラムの 値を計算した表を示しました。 値はカラム内の空間体積と液相体積の割合を示す値です。小さい 値のカラムはカラム内の空間体積割合が小さく（液相体積割合が多い）、有機溶剤のような低沸点化

化合物の分析に向いています。また大きい 値のカラムはカラム内の空間体積割合が大きく（液相体積割合が小さい）、高沸点化合物の分析に向いています。

Table 2 カラム内径、膜厚と相比の関係
Relationship between inner diameter, film thickness and β value

ID(mm)	Film(μ m)				
	0.25	0.50	1.0	1.50	5.0
0.18	180	90	45	30	9
0.25	250	125	63	42	13
0.32	320	160	80	53	16
0.53	530	265	128	88	27

= 相比 = $\frac{\text{radius (半径)}}{2 \text{ df (膜厚)}}$

カラム液相について

Liquid phase of capillary column

キャピラリカラムの液相の種類は現在では数十種類以上に増加しています。代表的な液相の構造をFig.5~9に示しました。シリコンを基本骨格としたカラムがほとんどで、代表的な無極性カラム100%メチルシリコンの他、メチル基の一部がフェニル基、シアノプロピル基、トリフルオロ基等に置換された微極性~極性液相など多くの種類が存在します。Fig.10にカラム液相のおおよその極性順序を示しました。シリコン系の液相は無極性~中極性のものが主流で、強極性のものは種類が限られます。強極性液相の代表はポリエチレングリコールです。

分析対象化合物の極性に近い液相、また分析対象化合物の官

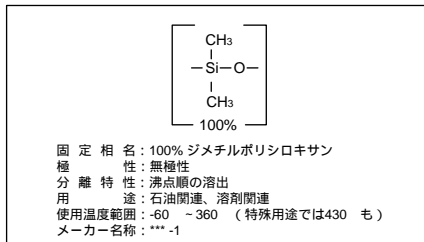


Fig.5 固定相の構造 (メチルシリコン系)
Structure of liquid phase(methyl silicon)

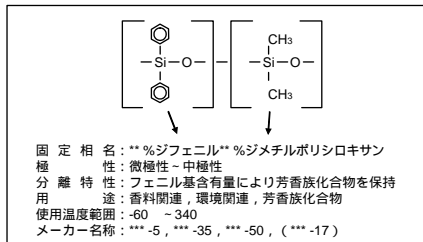


Fig.6 固定相の構造 (フェニルメチル系)
Structure of liquid phase(phenyl-methyl silicon)

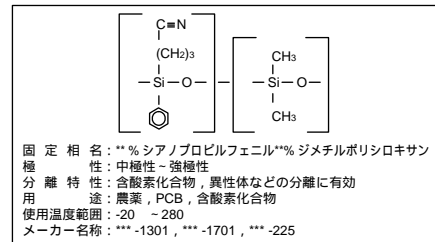


Fig.7 固定相の構造 (シアノプロピルフェニル系)
Structure of liquid phase (cyanopropyl-phenyl silicon)

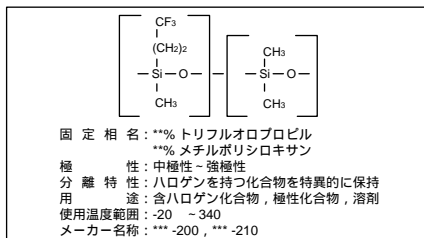


Fig.8 固定相の構造 (トリフルオロプロピル系)
Structure of liquid phase (trifluoropropyl silicon)

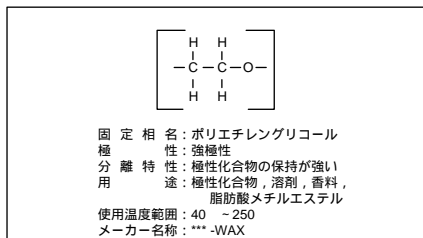


Fig.9 固定相の構造 (ポリエチレングリコール系)
Structure of liquid phase (polyethylene glycol)

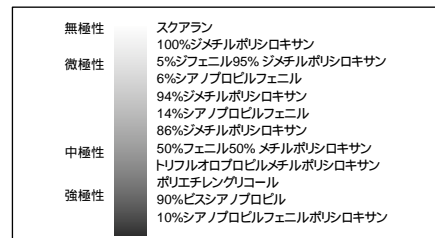


Fig.10 固定相の極性について
Polarity of liquid phase

分析対象化合物からのカラム選択

Capillary column selection by considering the feature of target compounds

カラムを選択するためには分析の目的をなるべくはっきりさせる必要があります。「何中の」、「どんな成分を」、「どれぐらいの濃度で」、「何の検出器で」、「どんな試料注入法で」、分析するかがわかっていないとカラムは選びにくくなります。Table3にカラムを選択する際にあると望ましい情報の例をまとめました。中でも目的成分の情報は非常に重要です。カラム選択の際、目的成分の情報は、カラムに関係する要因すべて（内径、長さ、膜厚、液相）に関わってきます。目的成分の濃度は主に内径と膜厚に関係してきます。マトリクスは主に液相に、検出器は主に内径、長さや液相に関係してきます。そして注入方式は主に内径に関係してきます。

また島津製作所の他、各キャピラリカラムのメーカ、販売代

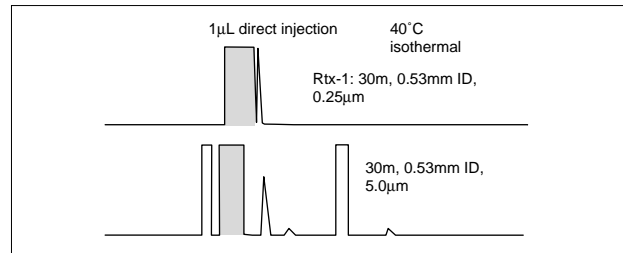


Fig.4 高濃度試料 (Pentane) の分離
Chromatogram of high concentration sample(pentane)

能基と同様な構造を含むカラム液相は相性が良く、ピーク形状も良いようです。

無極性カラムは無極性化合物の保持が強く、無極性化合物の分離によく使用されます。おおむね沸点順に溶出し、耐熱温度が高く、比較的丈夫です。

極性カラムは極性化合物の保持が強く、極性化合物の分析によく使用されます。化合物の沸点の他に極性の強弱で保持が異なります。異性体の分離などにはよく使われます。耐熱温度が比較的低いので、高沸点化合物の分析にはそれほど向いていません。

理店がデータ集を出しています。このデータ集は多くのデータが記載されています。目的成分のすべてが一度に分離されているデータが、データ集に載っていることはほとんどまれですが、幾つかの成分や似た成分は記載されている場合があります。これらの記載データをつき合わせて推察するとかなりよい結果が得られます。

Table 3 カラム選択のための基本情報の一例
An example of the basic information for column selection

1 分析目的成分の情報	: 分子量、性状・沸点・構造(官能基)・安定性等
2 目的物濃度	: 濃度の下限~上限
3 マトリクス	: 希釈溶媒、不純物(夾雑成分)
4 検出器	: FID, TCD, FPD, ECD, FTD (NPD), MS etc
5 注入方式	: Split, Splitless, Direct, Oncolumn, HS etc
6 費用	: かけられる費用の上限は?

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>
でご覧いただけます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。