

各種溶媒におけるスプリットレス分析の最適なカラム初期温度

Optimum Initial Column Temperature in Splitless Analysis Using Various Solvents

農業分析や高感度分析時にスプリットレス分析はよく用いられます。その時のカラム初期温度は50～60℃が多く使われています。アセトンや、ヘキサン溶媒ではこのカラム初期温度で問題は起きませんが、アセトニトリルやトルエンなどの溶媒で前記のカラム初期温度で分析を行うと、ピーク形状悪化やピーク分割が起きることがあります。

本アプリケーションニュースではアセトン、ヘキサン、アセトニトリルやトルエン溶媒について、スプリットレス分析時のカラム初期温度とピーク形状や分離の違いについて調べた結果をご紹介します。

有機リン系混合標準原液(各10mg/Lアセトン溶液)をアセトン、ヘキサン、アセトニトリル、トルエンにて100倍希釈し、分析試料としました(各成分とも0.1mg/L)。カラム初期温度のみを変化させ(その他の条件は同じ)、各分析試料についてスプリットレス分析を行ない、ピーク形状等を評価しました。

Fig.1にアセトン溶液試料をカラム初期温度35～100℃で分析した時のクロマトグラムを示しました。Fig.2にヘキサン溶液試料をカラム初期温度35～100℃で分析した時のクロマトグラムを示しました。Fig.3, 4にアセトニトリル溶液試料およびトルエン溶液試料をカラム初期温度50～120℃で分析した時のクロマトグラムを示しました。これらの結果からピーク形状の良否を判断した結果をTable 1にまとめました。

アセトン、ヘキサン、トルエン等の溶媒は、カラム初

期温度をその溶媒の沸点より10～20℃程度低く設定してもピーク形状が良好であったのに対し、アセトニトリルは溶媒沸点以下のカラム初期温度ではピーク分割がみられ、100℃以上でピーク形状が良好になりました。

ピーク分割が起きるのは以下の理由が考えられます。スプリットレス分析では試料注入後にカラム先端部分で溶媒の再凝縮(液化)が起きやすくなります。このとき液化した溶媒量が多いと、溶媒の一部がカラム内部を液体のまま進み、溶質をカラム下流へ移動させ(フラッディング:洪水様現象)、ピークの形状異常を起こすことがあります¹⁾。検討したいずれの溶媒についても、カラム初期温度を高くするとピークの形状の異常は起きませんでした。カラム初期温度が高いとカラム先端部分での溶媒の液化が起きにくく、洪水様現象が起きなかったと考えられます。また、この洪水様現象は、カラム液相と溶媒間の親和性等にも大きく影響されます。アセトニトリルは5%フェニルメチルシリコンのような低極性カラムと親和性が低く、洪水様現象が起きやすかったと考えられます。

本検討ではスプリットレス分析の最適カラム初期温度は、アセトン、ヘキサン、トルエンで各沸点の-10～沸点+40℃程度、アセトニトリルは沸点より20℃以上高い温度でした。

なお、スプリットレス分析時の洪水様現象はカラムの内径、長さ、膜厚、試料注入量やカラム入口圧力等にも影響されるため、今回の結果がすべてのスプリットレス分析にあてはまるとは限らないので注意が必要です。

T.Wada

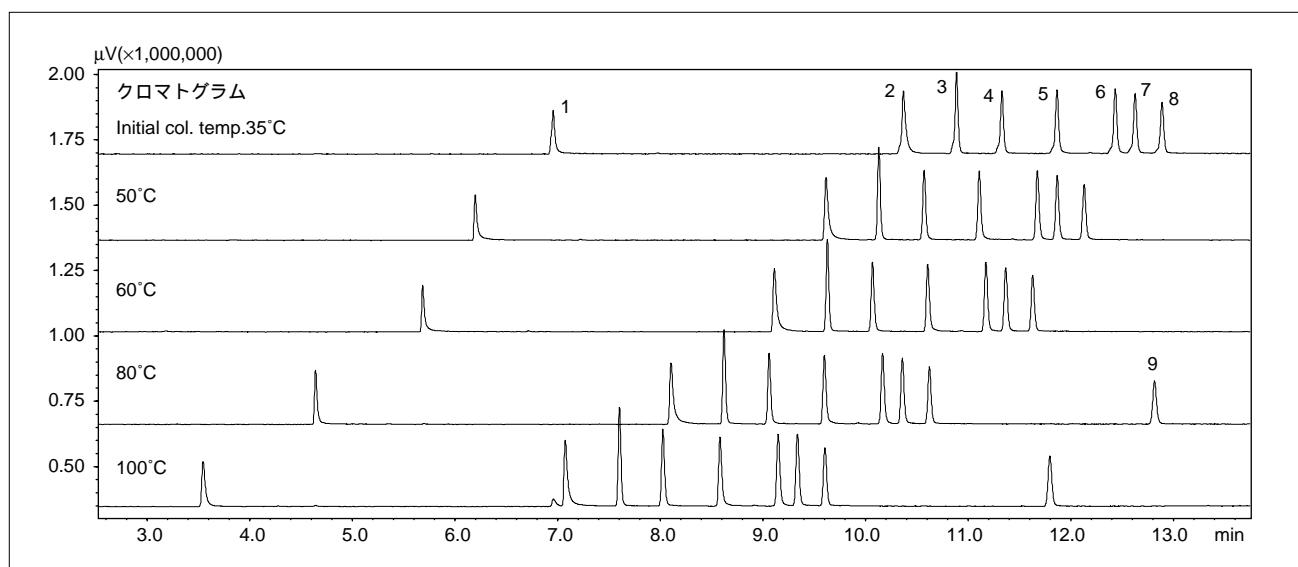


Fig.1 有機リン系農薬-アセトン溶液のクロマトグラム(各0.1mg/L)
Chromatograms of organophosphorus pesticides in acetone solution
(Peak Name 1:DDVP, 2:Dimethoate, 3:Diazinon, 4:IBP, 5:Parathion-methyl, 6:MEP, 7:Malathion, 8:Chlorpyrifos, 9:Prothiofos)

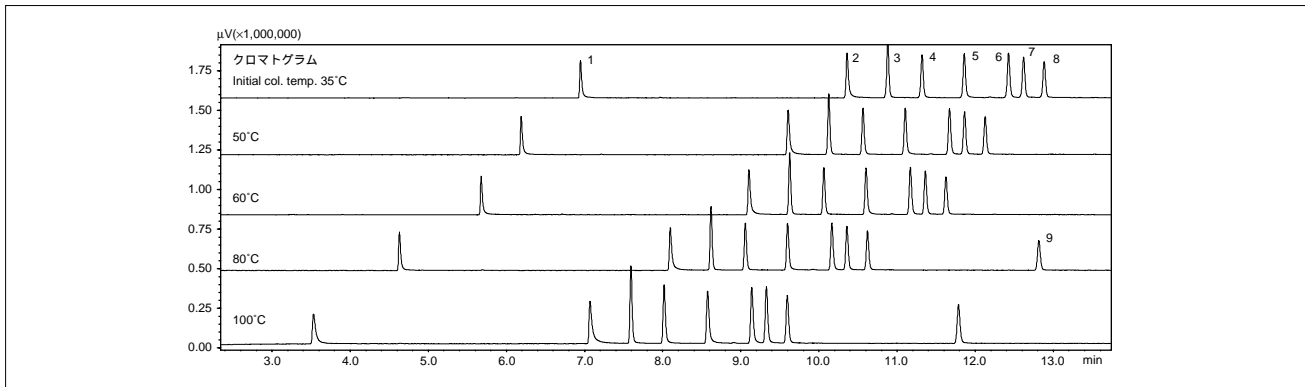


Fig.2 有機リン農薬-ヘキサン溶液のクロマトグラム (各0.1mg/L)
Chromatograms of organophosphorus pesticides in hexane solution(Peak Name:see Fig.1)

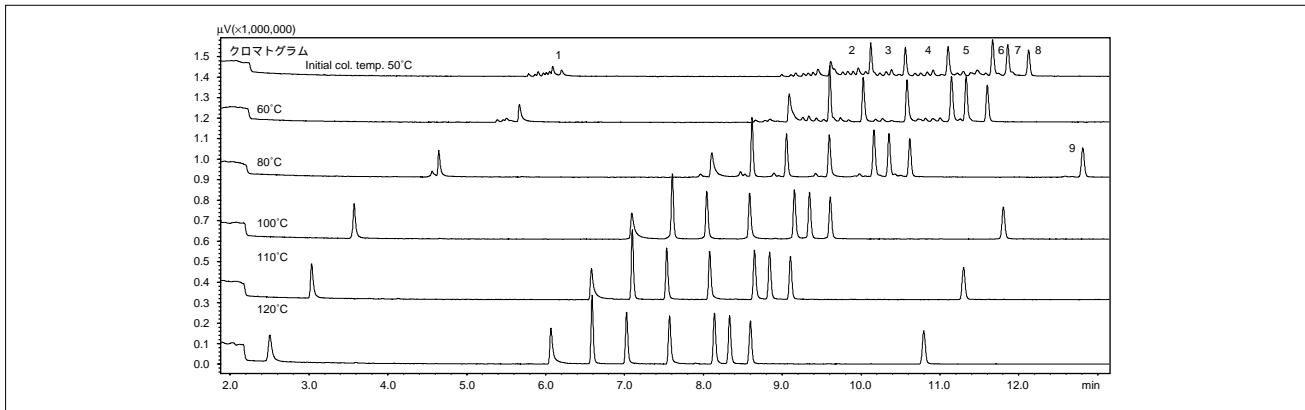


Fig.3 有機リン農薬-アセトニトリル溶液のクロマトグラム (各0.1mg/L)
Chromatograms of organophosphorus pesticides in acetonitrile solution(Peak Name:see Fig.1)

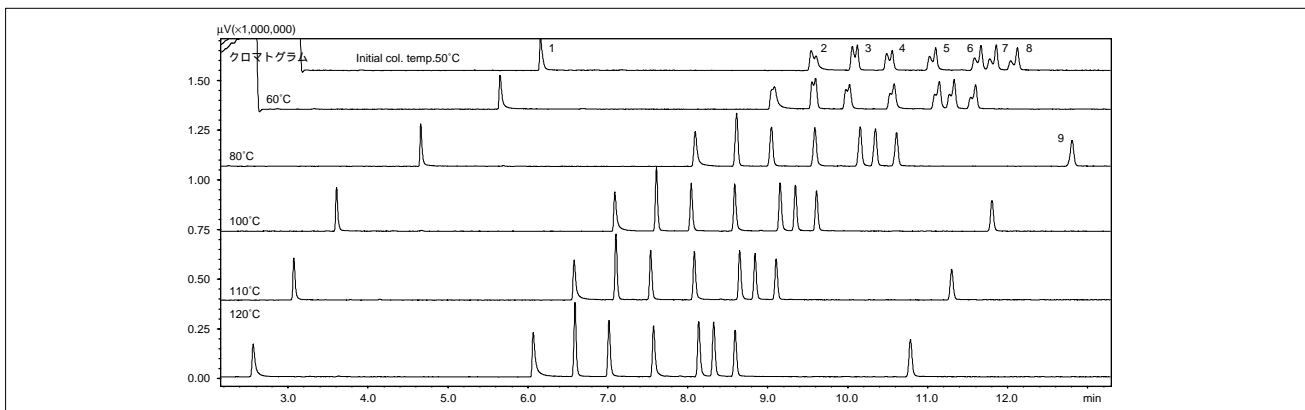


Fig.4 有機リン農薬-トルエン溶液のクロマトグラム (各0.1mg/L)
Chromatograms of organophosphorus pesticides in toluene solution(Peak Name:see Fig.1)

Table 1 各種溶媒におけるスプリットレス分析時のカラム初期温度とピーク形状
Relationship between initial column temperature and peak shape in splitless analysis using different solvents

	Boiling point	カラム初期温度						ピーク形状良好な初期温度	
		35°C	50°C	60°C	80°C	100°C	110°C		120°C
Acetone	56.5°C						-	-	50 ~ 100
Hexane	69°C						-	-	35 ~ 100
Acetonitrile	81.6°C	-	x	x	x				100 ~ 120
Toluene	110.6°C	-	x	x					100 ~ 120

x : ピーク分割 : ピーク幅太い : 良好 - : 未評価

Analytical Conditions

Model : GC-2010AFFp AOC-20i
 Column : Rtx-5ms 30m×0.25mm I. D. df=0.25μm
 Column Temp. : 35~120°C(1min)-20°C/min-190°C(0min)-5°C/min-260°C(3min)
 Carrier Gas : He(2.3mL/min) Linear Velocity 45cm/s (Constant Linear Velocity Mode)
 DET : FPD-2010(P-Mode)
 Inj.Temp. : 250°C
 Det.Temp. : 290°C
 Injection Method : High Pressure Splitless (350kPa, 1min) Injection Volume : 1μL

引用文献 1)CGCにおける試料導入技術ガイドブック, ガスクロマトグラフィー研究懇談会訳, 丸善出版 (1999)

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