

2016.6 GC研究懇談会

GC/MS用キャピラリーカラムについて

代島 茂樹



Agilent Technologies



GC/MS用キャピラリーカラム

<一般的に要求される条件>

- カラムブリードが少ない
- 堅牢性が高い
- 不活性度が高い
 - ⇒ 微量成分の安定的検出
- 真空保持が可能なディメンジョン



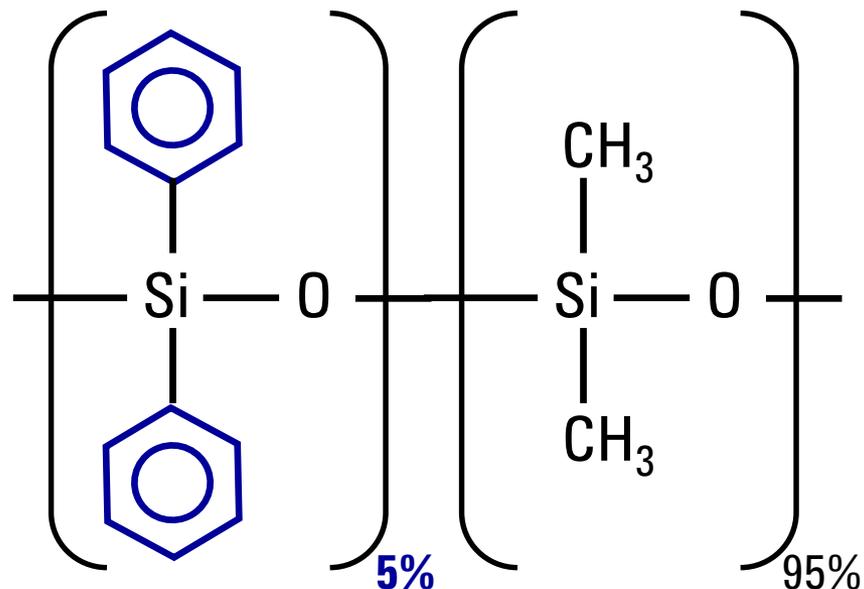
GC/MS用WCOTカラム

<特徴>

- XX-ms (XX-MS)と名前がついているものが多い
- PDMS構造がベースのものが多い。置換しているフェニル基がフェニレン基の形でシロキサン構造に組み込まれることが多い (フェニレン、アリレン、シラリレン…)
- シアノプロピル基のあるPDMSベースのカラムもMS仕様多い
- 不活性度の高さとブリード量の少なさは必ずしも一致しない
- 使用する原料のポリマー、溶融石英等の見直し
- 調製方法(各種前処理)の吟味
(化学結合、架橋、不活性化処理)
- 厳しいテスト
(ブリード値、専用のテスト化合物による性能check等)
- WCOTカラムのみMS仕様のものあり
- 膜厚が厚いものは少ない



5系カラム (5% Diphenyl) 構造

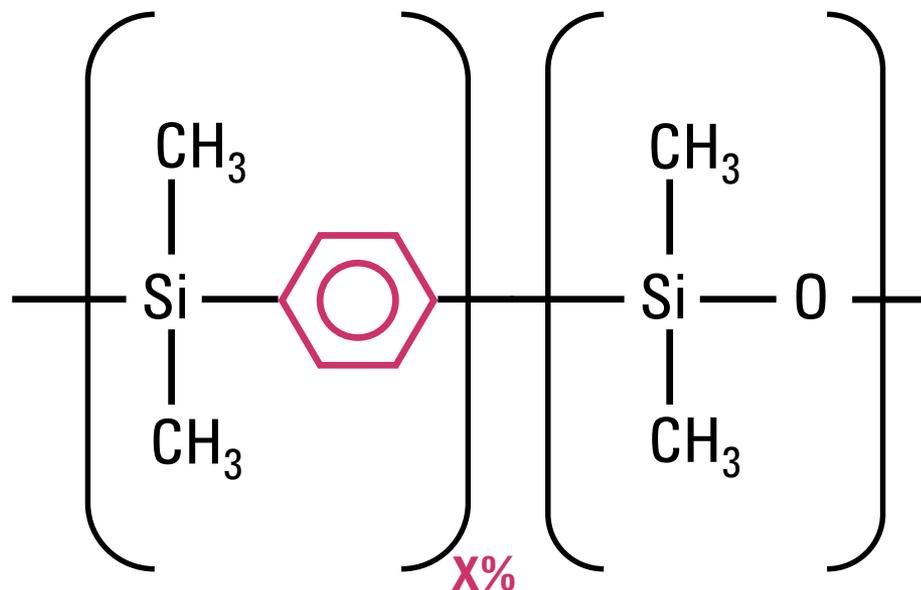


% = number of sites on silicon atoms occupied

⇒ DiphenylsiloxaneとDimethylsiloxaneのバランスによって液相の極性が決定される



フェニレン構造カラム



5% phenyl相当 → **DB-5ms**

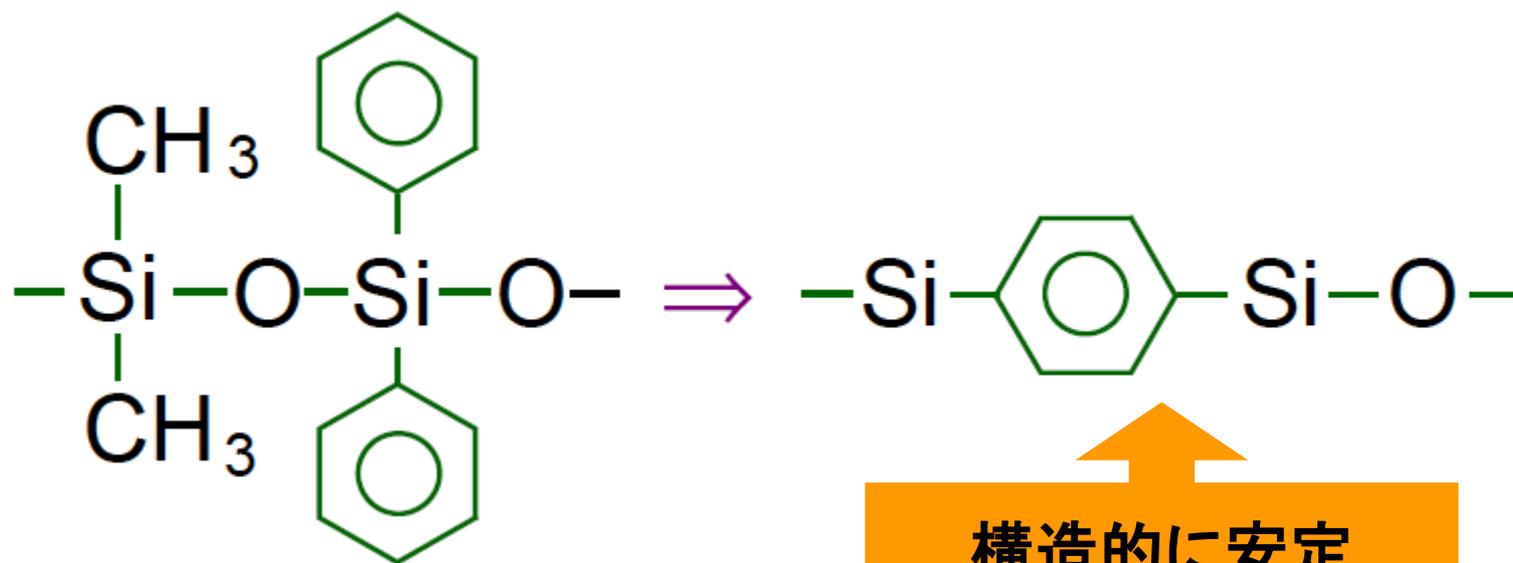
14% phenyl相当 → **DB-XLB**

35% phenyl相当 → **DB-35ms**

50% phenyl相当 → **DB-17ms**



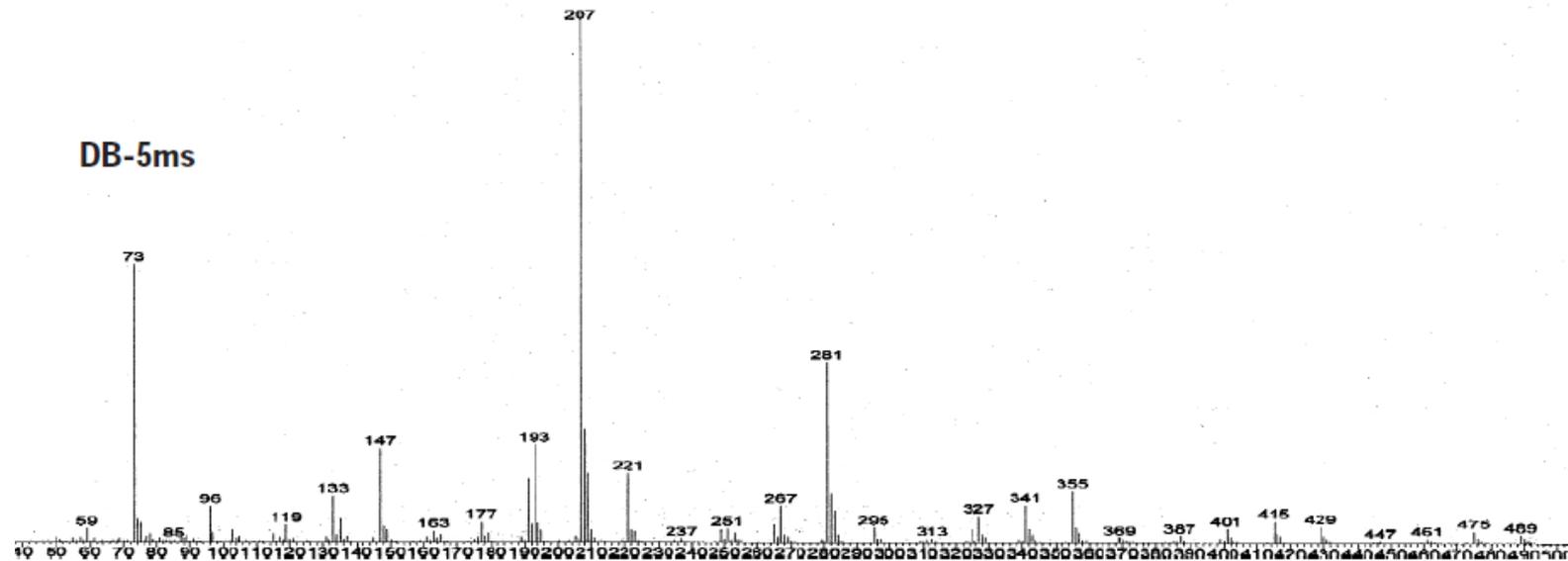
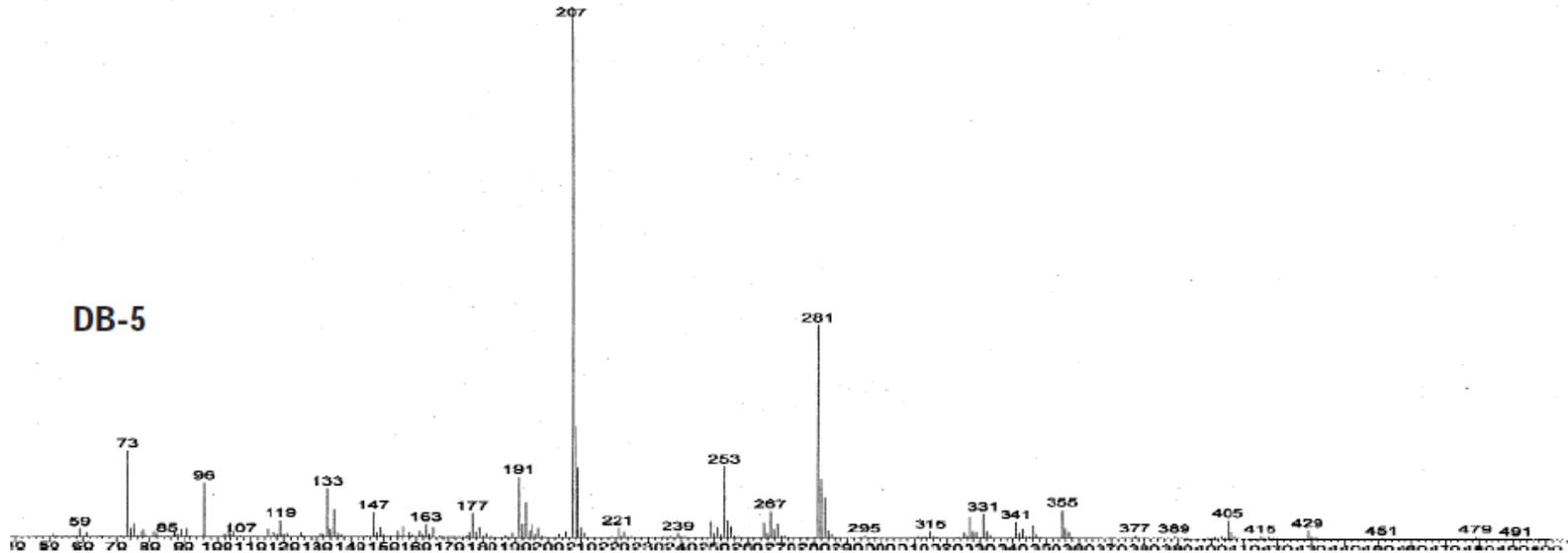
MS仕様カラムの特徴



構造的に安定
⇒ 低ブリード

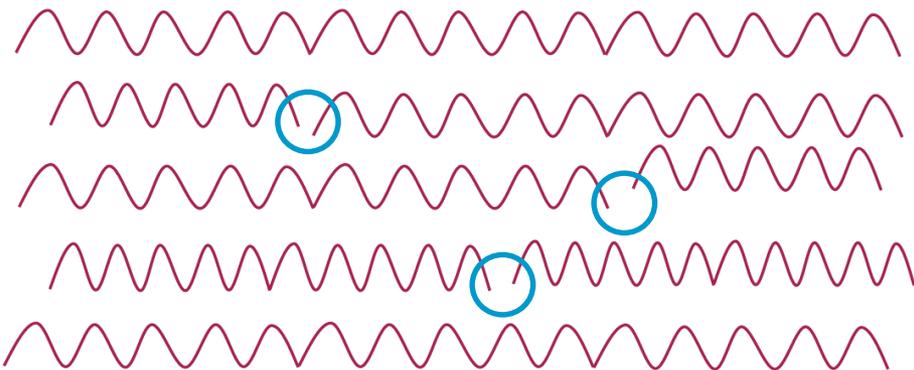


DB-5とDB-5msのバックグラウンド(ブリード)スペクトルの比較

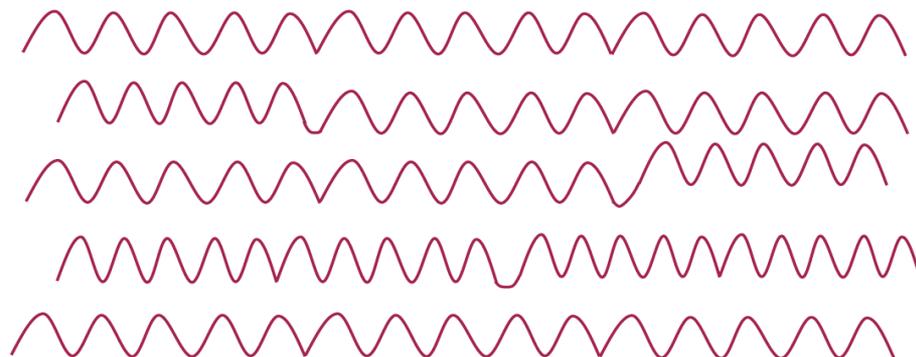


PDMS (Polydimethylsiloxane) 構造模式図

Standard PDMS



MS仕様 PDMS



※ 架橋については省略

MS仕様カラムはStandardカラムに比べてポリマーの鎖が長く揃っている
(末端シラノール基が少ない)

⇒環状シロキサン生成が少ない

⇒低ブリード



Agilent Technologies

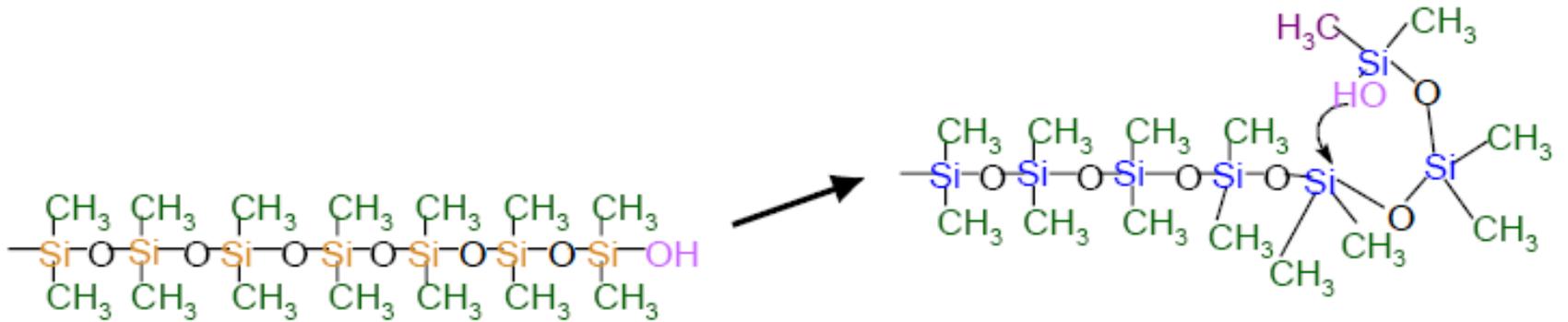
GC/MS用カラムの性能テストの一例

Performance tests

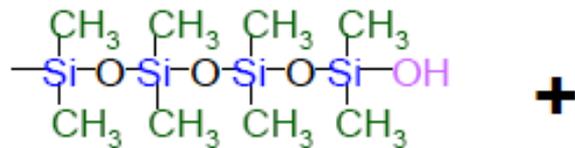
Bleed	pA at maximum operating temperature
Inertness	Peak asymmetry
Efficiency	Plates/meter - N/M
Reproducibility	
Retention Index	Column selectivity and elution order reproducibility
Phase Ratio	Retention time reproducibility



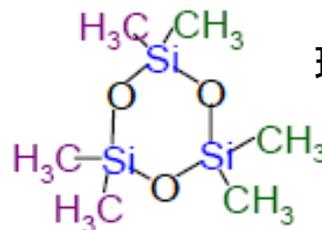
カラムブリードのメカニズム



Polydimethylsiloxane鎖 (PDMS)



+



環状シロキサン(この場合D₃)が生成

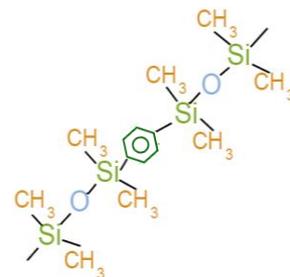
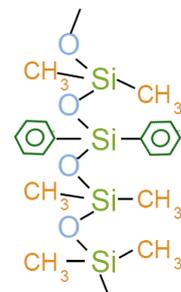
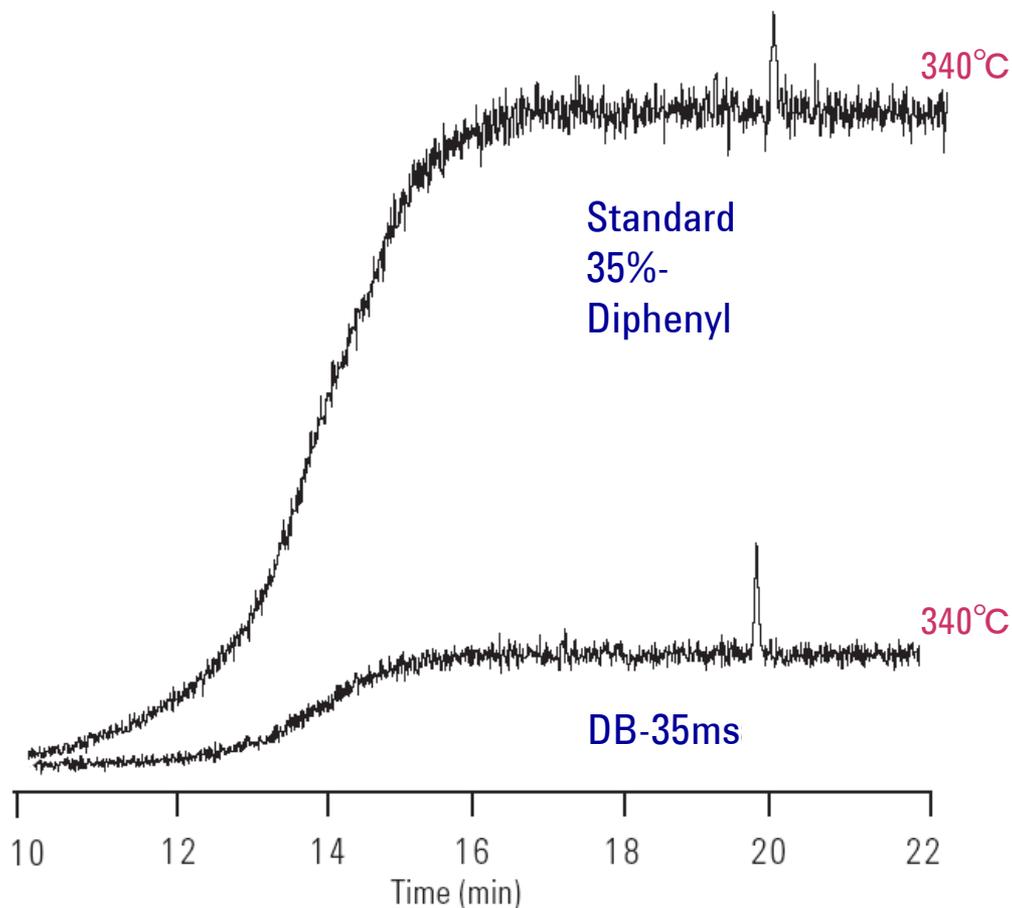
Again



Agilent Technologies

カラムブリード比較

DB-35ms vs Standard 35% Diphenyl

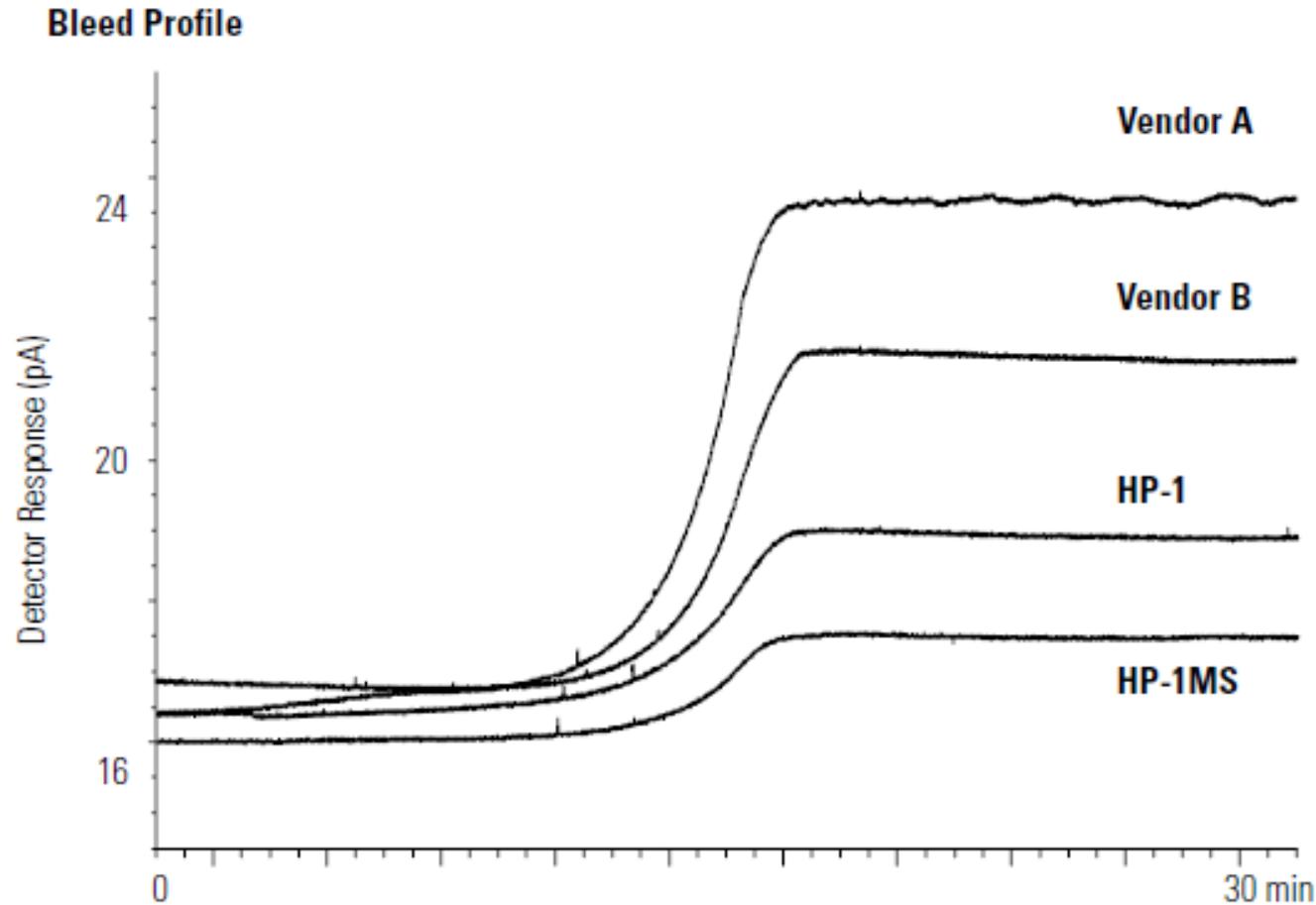


1ng のBenzo(g,h,i)perylene(m/z=276)をStandard 35% phenyl(DB-35)、DB-35msカラムでそれぞれ検出した。

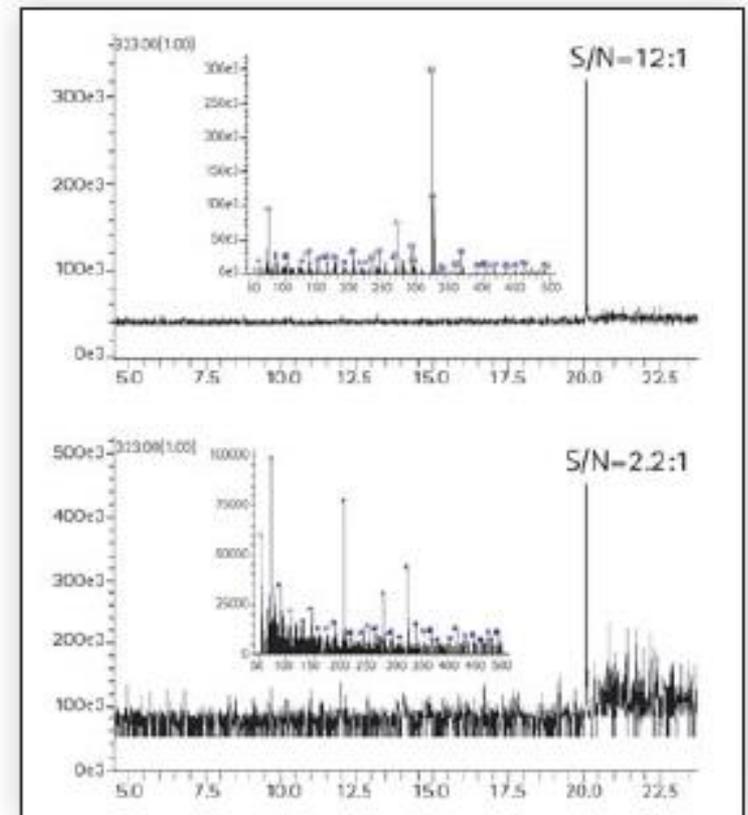
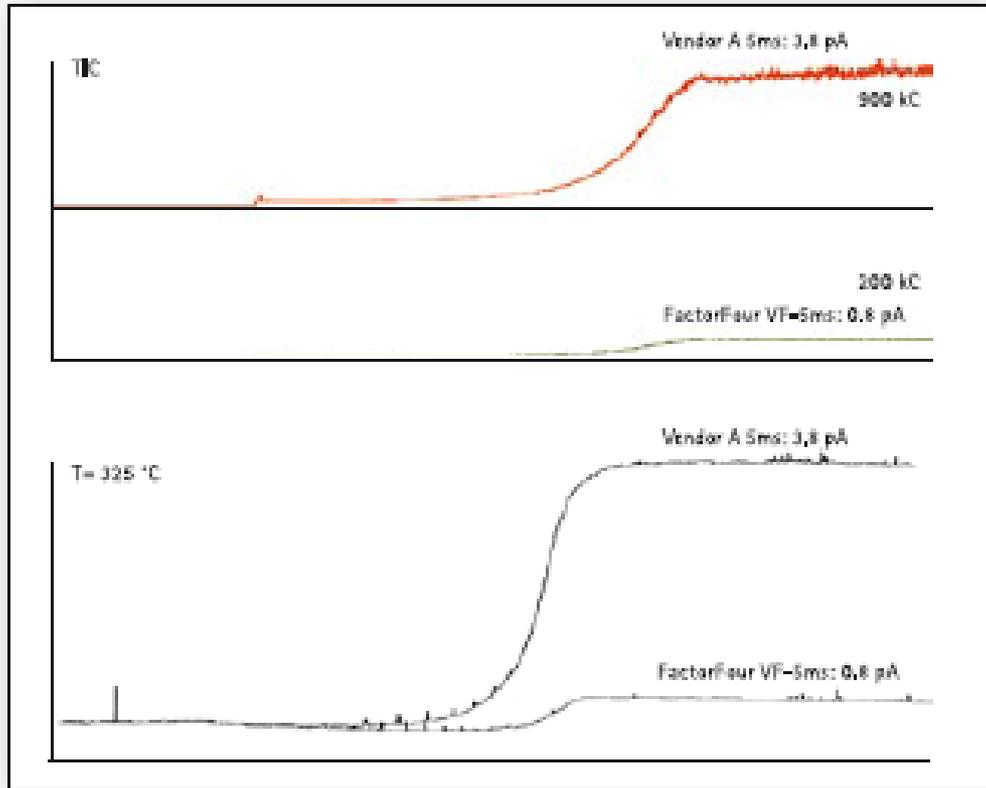


Agilent Technologies

HP-1ms と他の1系(100%PDMS)のブリード比較例



ブリードが低いカラム(VF-5ms)例(ブリードレベル及び微量成分のMSスペクトル)



最大許容ブリードのスペック値 (pA) の例

カラムのディメンジョン: 30mx0.25mmx0.25um

HP-1	6	HP-5	6	DB-WAX	20
DB-1	6	DB-5	6	VF-WAXms	3
HP-1ms	3	HP-5ms	4		
DB-1ms	4	DB-5ms	4		
VF-1ms	1	VF-5ms	1		

カラムのディメンジョン: 30mx0.25mmx1.0um

HP-1	15	HP-5	15	DB-WAX	-
DB-1	15	DB-5	15	VF-WAXms	7
HP-1ms	6	HP-5ms	8		
DB-1ms	-	DB-5ms	6		
VF-1ms	4	VF-5ms	4		



Agilent MS仕様WCOTカラム ラインナップ

ジフェニル構造

HP-5ms

シアプロピル/フェニレン構造

VF-1301ms

VF-624ms

VF-1701ms

VF-23ms

VF-200ms*

DB-225ms

PEG

VF-WAXms

100%PDMS

HP-1ms

DB-1ms

VF-1ms

フェニレン構造

DB-5ms DB-35ms DB-17ms

VF-5ms VF-35ms VF-17ms

DB-XLB

VF-Xms

*トリフルオロプロピル

無極性

高極性



Agilent Technologies

GC/MS用カラムのディメンジョン

- 標準は30 m x 0.25mm i.d

- カラム長の最短実用長さ と 推奨範囲

内径	最短実用長さ(m)	推奨範囲(m)
0.20mm以下	5	10以上
0.25mm	10	15以上
0.32mm	25~30 (条件設定に制限)	50以上
0.53mm	使用には内径の細いリストラクターの接続 が必要	

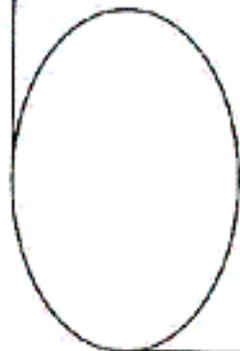
- 膜厚は原則1 μ m以下を推奨(ブリードを抑えるため)



Rapid-MS(メガボアカラムを利用した 迅速分析用GC/MSカラム)

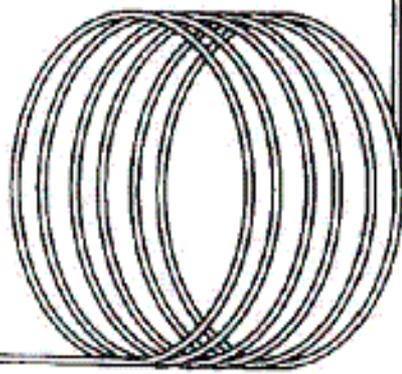
注入口 (Injector)

リストリクタ
内径0.1mm
長さ60cm

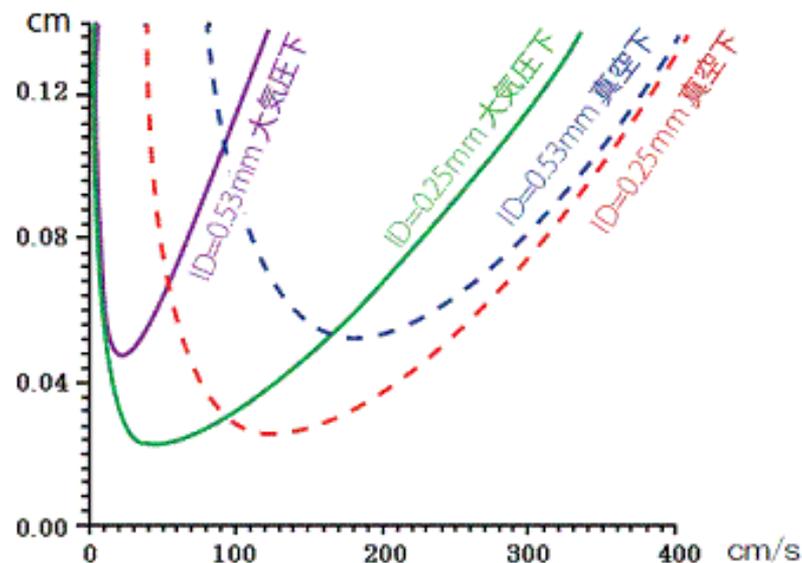


質量分析計(MS)

分析カラム
内径0.53mm
長さ10m



HETP曲線



分析時間を1/3~1/5に短縮



Agilent Technologies

GC/MS用PLOTカラム

- PLOTカラムにはMS仕様のもの特になし
- デイメンジョンに注意
(真空保持に必要な内径0.25mmあるいは0.32mmのカラムでカラム長が長いものの限定される)
- 一般に粒子トラップが必要 ⇒ ノイズ、詰りの原因
(本カラムに接続、あるいは一体型のものを使用)
⇒ 最近では固定相のポーラスポリマーを化学結合させたもの、あるいは多孔質の焼結体様なものもあり、これらは粒子の剥離が無いか極めて少ないので粒子トラップは必要ない



Agilent 粒子トラップ(PT)一体型PLOTカラム一覧とGC/MS 使用の可否

部品番号	説明	寸法*	価格 (円、税別)	部品番号	説明	寸法*	価格 (円、税別)
CP7348 PT	PoraBOND Q PT	25 m x 0.25 mm x 3 μm	85,000	CP7518 PT	CP-AI2O3/KCl PT	50 m x 0.53 mm x 10 μm	164,000
CP7351 PT	PoraBOND Q PT	25 m x 0.32 mm x 5 μm	91,000	19091P-K15 PT	HP-PLOT Al2O3 KCl PT	50 m x 0.32 mm x 8 μm	198,000
CP7352 PT	PoraBOND Q PT	50 m x 0.32 mm x 5 μm	139,000	19095P-K23 PT	HP-PLOT Al2O3 KCl PT	30 m x 0.53 mm x 15 μm	111,000
CP7353 PT	PoraBOND Q PT	10 m x 0.53 mm x 10 μm	62,000	19095P-K25 PT	HP-PLOT Al2O3 KCl PT	50 m x 0.53 mm x 15 μm	171,000
CP7354 PT	PoraBOND Q PT	25 m x 0.53 mm x 10 μm	99,000	115-3352 PT	GS-Alumina/KCl PT	50 m x 0.53 mm	165,000
CP7550 PT	PoraPLOT Q PT	10 m x 0.32 mm x 10 μm	63,000	CP7565 PT	CP-AI2O3/Na2SO4 PT	50 m x 0.32 mm x 5 μm	189,000
CP7551 PT	PoraPLOT Q PT	25 m x 0.32 mm x 10 μm	91,000	CP7568 PT	CP-AI2O3/Na2SO4 PT	50 m x 0.53 mm x 10 μm	156,000
CP7554 PT	PoraPLOT Q PT	25 m x 0.53 mm x 20 μm	99,000	19091P-S12 PT	HP-PLOT Al2O3 S PT	25 m x 0.32 mm x 8 μm	101,000
CP7557 PT	PoraPLOT Q-HT PT	25 m x 0.32 mm x 10 μm	91,000	19091P-S15 PT	HP-PLOT Al2O3 S PT	50 m x 0.32 mm x 8 μm	189,000
115-3432 PT	GS-Q PT	30 m x 0.53 mm	107,000	19095P-S23 PT	HP-PLOT Al2O3 S PT	30 m x 0.53 mm x 15 μm	106,000
19091P-Q03 PT	HP-PLOT Q PT	15 m x 0.32 mm x 20 μm	73,000	19095P-S25 PT	HP-PLOT Al2O3 S PT	50 m x 0.53 mm x 15 μm	171,000
19091P-Q04 PT	HP-PLOT Q PT	30 m x 0.32 mm x 20 μm	101,000	115-3532 PT	GS-Alumina PT	30 m x 0.53 mm	111,000
19095P-Q03 PT	HP-PLOT Q PT	15 m x 0.53 mm x 40 μm	72,000	115-3552 PT	GS-Alumina PT	50 m x 0.53 mm	165,000
19095P-Q04 PT	HP-PLOT Q PT	30 m x 0.53 mm x 40 μm	111,000	19095P-M25 PT	HP-PLOT Al2O3 M PT	50 m x 0.53 mm x 15 μm	171,000
CP7584 PT	PoraPLOT U PT	25 m x 0.53 mm x 20 μm	95,000	CP7534 PT	CP-Molsieve 5A PT	30 m x 0.32 mm x 10 μm	92,000
19095P-U04 PT	HP-PLOT U PT	30 m x 0.53 mm x 20 μm	111,000	CP7536 PT	CP-Molsieve 5A PT	25 m x 0.32 mm x 30 μm	127,000
CP7515 PT	CP-AI2O3/KCl PT	50 m x 0.32 mm x 5 μm	189,000	CP7538 PT	CP-Molsieve 5A PT	25 m x 0.53 mm x 50 μm	142,000
CP7517 PT	CP-AI2O3/KCl PT	25 m x 0.53 mm x 10 μm	94,000	CP7539 PT	CP-Molsieve 5A PT	50 m x 0.53 mm x 50 μm	236,000

*PLOT PT カラムには両端に 2.5 m の一体型パーティクルトラップがあるため、カラムの長さがパーティクルトラップの長さ分 5 m 長くなっています。

 : GC/MS通常使用可能

 : GC/MS測定条件に制約 (真空保持)



Agilent Technologies