

基礎講座2 「キャピラリーカラムの基礎と上手な使い方」

Restek株式会社
restektokyo@restek.com

RESTEK Pure Chromatography

GCカラムのタイプ

パッキングカラム



分配 (気-液)
クロマトグラフィー用クロモ
ソルブなどの粒子に固定相
液相を塗布したものを充填

充填カラム (パッキングカラム)

吸着 (気-固)
クロマトグラフィー用
アルミナなどの粒子(吸着
剤)を充填

キャピラリーカラムが
開発される前から使
用されているカラム

キャピラリーカラム



WCOT*カラム
固定相液体がチューブ
内壁に塗布されている

オープンチューブ
カラムの誕生

PLOTカラム**
吸着剤をカラム内壁に
固定している

主にフューズドシリカキャ
ピラリーチューブを使用

*WCOT : Wall-coated open tubular
**PLOT: Porous-layer open tubular

RESTEK Pure Chromatography

どのようにキャピラリーカラムを選ぶか？

分析対象の沸点

相比 β の目安

分析対象の極性

WCOT カラム
固定相液体がチューブ
内壁に塗布されている

約50~220°C

$\beta < 50$ (膜厚タイプ)

約100~450°C

$\beta > 50$ (膜薄タイプ)

カラムの極性

約400°C以上

高耐熱用カラム

PLOT カラム
吸着剤をカラム内壁に
固定している

約50°C未満

C1~C5炭化水素

...Alumina BONDシリーズ

永久ガス

...Msieve 5A

溶媒、アルコール、炭化水素

...Q-BONDシリーズ

キャピラリーGCカラムの選択 分離に影響を与える要因

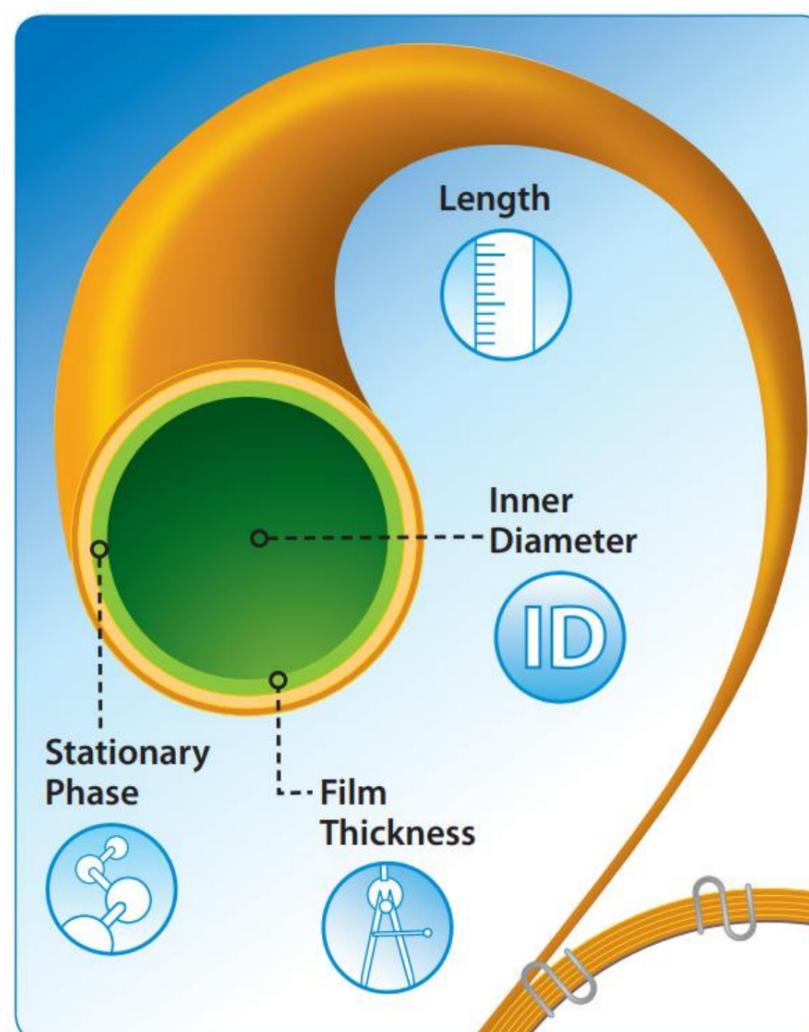
GCカラムの選択肢

- 固定相液体
- カラムのサイズ
 - 内径
 - 膜厚
 - 長さ

カラム外の変数

(本日のテーマでは触れません)

- 温度
- キャリアガスの種類と線速度



GCカラムを選択するために

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \left(\frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1)$$

カラム効率

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ カラム長さ
- ・ 内径
- ・ キャリアガスの種類と線速度

保持

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ 内径
- ・ 膜厚
- ・ 温度

ピーク分離

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ 固定相の構成
- ・ 温度

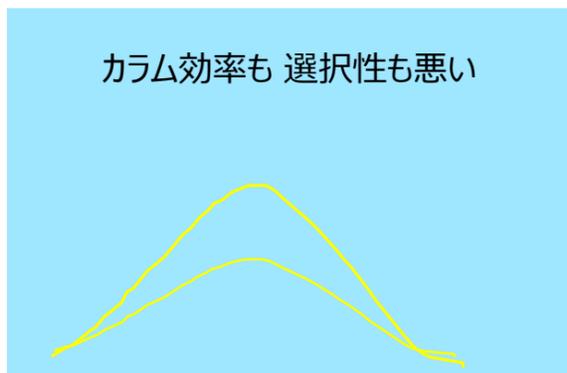
N = L/H = 有効理論段数
L = カラムの長さ
H = HETP = 理論段相当高さ

k = 保持係数
 α = 分離係数
ベースライン分離 (R = 1.5) が目標

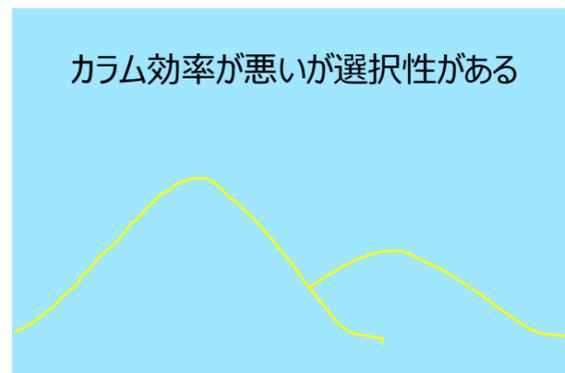
カラム効率・ 選択性とは

カラム効率・ 選択性・ピーク形状

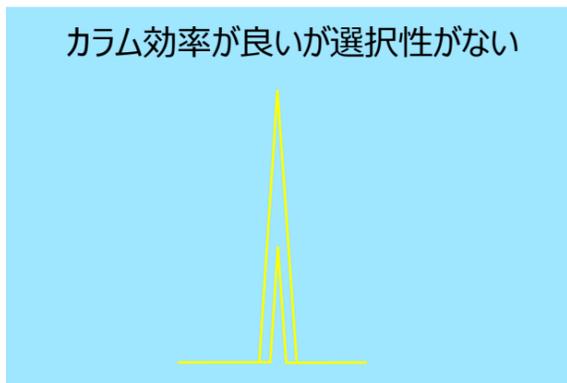
カラム効率も 選択性も悪い



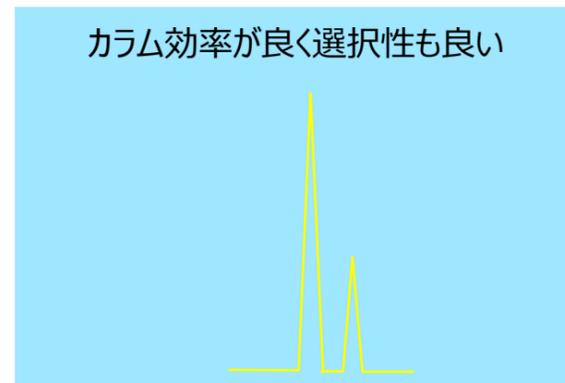
カラム効率が悪いが選択性がある



カラム効率が良いが選択性がない



カラム効率が良く選択性も良い



カラム内径の影響：カラム効率、保持

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \left(\frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1)$$

カラム効率
この項に影響をおよぼすもの:

- ・カラム長さ
- ・内径
- ・キャリアガスの種類と線速度

保持
この項に影響をおよぼすもの:

- ・内径
- ・膜厚
- ・温度

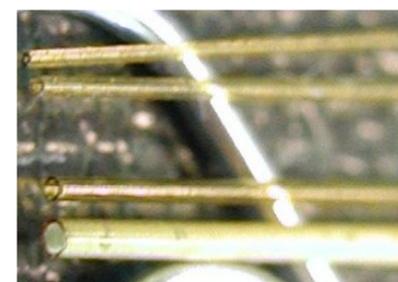
ピーク分離
この項に影響をおよぼすもの:

- ・固定相の構成
- ・温度

N = L/H = 有効理論段数
L = カラムの長さ
H = HETP = 理論段相当高さ

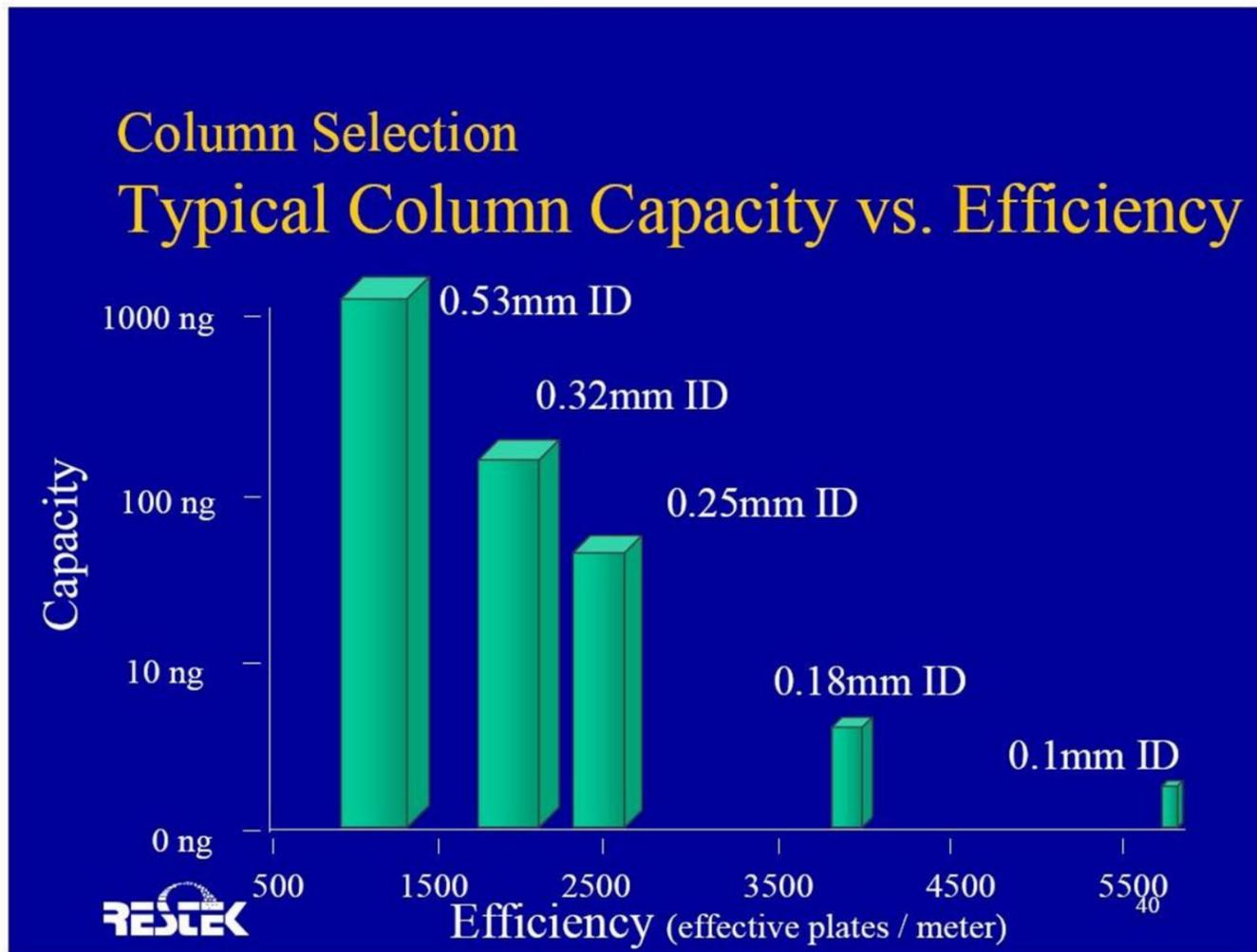
k = 保持係数
 α = 分離係数
ベースライン分離 (R = 1.5) が目標

キャピラリーカラム内径の種類と用途



0.10mm ID 0.15mm ID 0.18mm ID	分析時間短縮 (Fast GC)、最も高い分離度、少ない試料負荷量、スプリット注入、GC/MS、GC x GC、高い圧力
0.25mm ID 0.32mm ID	標準的な内径、高い分離度、濃度範囲が広い、スプリットレス、スプリット注入、GC/MS
0.53mm ID	大容量注入、多い試料負荷容量、パackedカラムから切替、ダイレクト注入、ページ&トラップ、ヘッドスペース、低い圧力、マニュアル注入

内径毎のカラム効率と試料負荷容量



内径が太い→効率悪い、試料負荷容量多い
内径が細い→効率良い、試料負荷容量少ない

このグラフでは述べていませんが、
 ・膜厚が厚い方が試料負荷容量大きい
 ・化合物と液相の極性が近ければ大きい

膜厚の影響：保持

R：分離度
 H：HETP(理論段相当高さ)
 L：カラム長さ (N=L/H)
 k：保持係数
 α：選択性

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \left(\frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1)$$

カラム効率
 この項に影響をおよぼすもの:

- ・カラム長さ
- ・内径
- ・キャリアガスの種類と線速度

保持
 この項に影響をおよぼすもの:

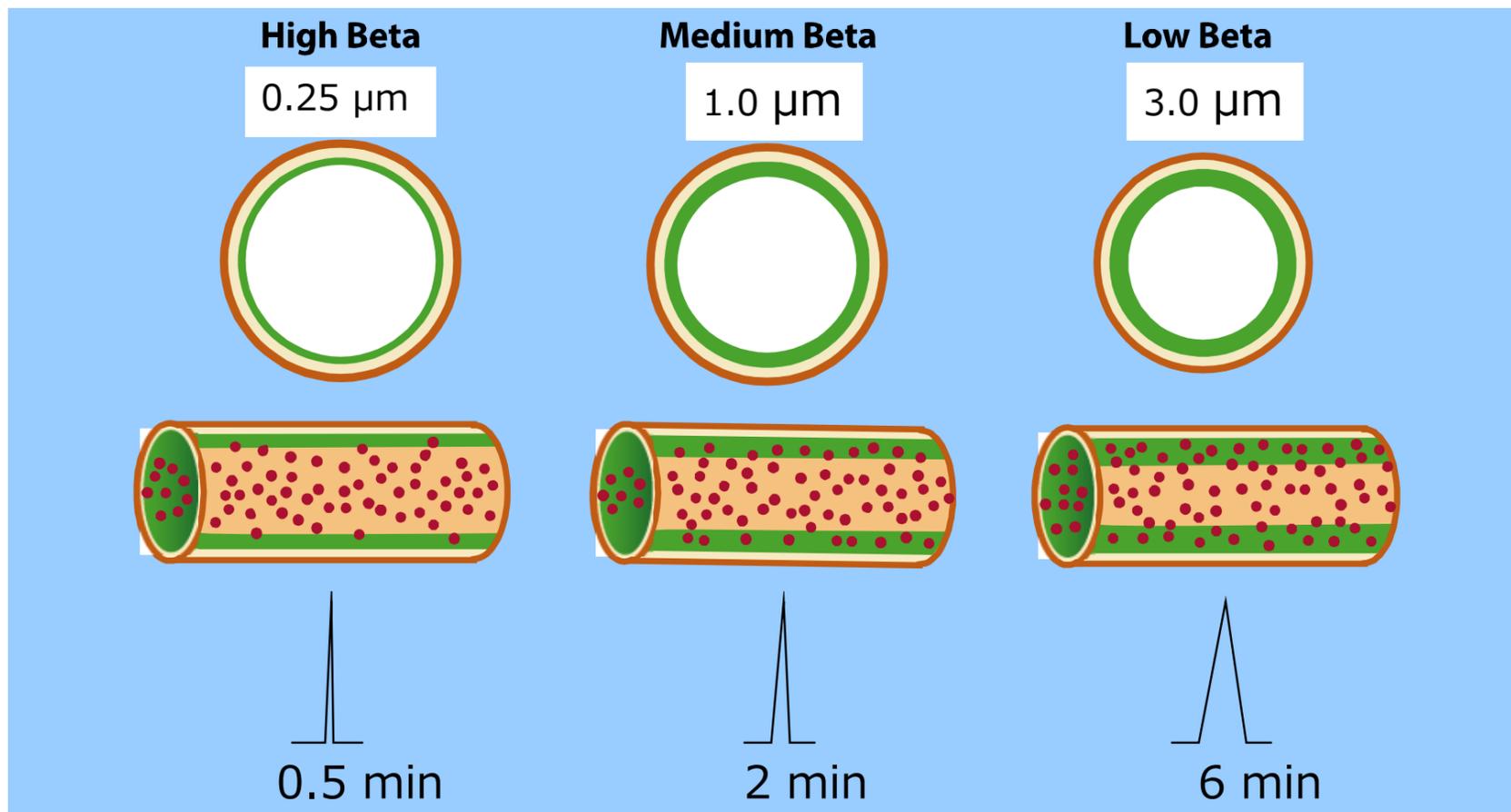
- ・内径
- ・膜厚
- ・温度

ピーク分離
 この項に影響をおよぼすもの:

- ・固定相の構成
- ・温度

分離度は $k/k+1$ に比例するため、この値が1に近づくと分離度にはほとんど影響を与えなくなる。
 膜厚の厚さは保持の弱い成分には影響を及ぼすが、保持の強い成分にはあまり影響しない。

膜厚と保持の関係



固定相液体の膜厚が厚くなるほど分析対象物は固定相液体に溶解するので保持は強くなる

膜厚の影響 試料負荷容量

0.32 mm 内径における膜厚ごとの試料負荷容量

膜厚[μm]	試料負荷量[ng]
0.10	2-70
0.25	5-200
0.50	15-400
1.0	30-800
2.0	70-2000
5.0	180-5000

気-液クロマトグラフィーにおいて過負荷であればピークはリーディングする



ただし、膜厚を厚くするほどカラムブリードは増え、バックグラウンドノイズが大きくなる

固定相液体の膜厚が厚いほど、試料負荷量は増加する。

内径と膜厚の影響 相比 (β : phase ratio)

$$\text{相比} = \frac{\text{カラム内径} (\mu\text{m})}{4 \times \text{膜厚} (\mu\text{m})}$$

相比を小さくすると保持が大きくなる

- ・内径を細くする
- ・膜厚を厚くする

一般的なカラムサイズの相比 (β)

膜厚 (df) / β 値

カラム内径	0.10 μm	0.25 μm	0.50 μm	1.0 μm	1.5 μm	3.0 μm	5.0 μm
0.18 mm	450	180	90	45	30	15	9
0.25 mm	625	250	125	63	42	21	13
0.32 mm	800	320	160	80	53	27	16
0.53 mm	1,325	530	265	128	88	43	27

相比 β 値が近いと、内径が異なるカラムでも同様のクロマトグラムを示す

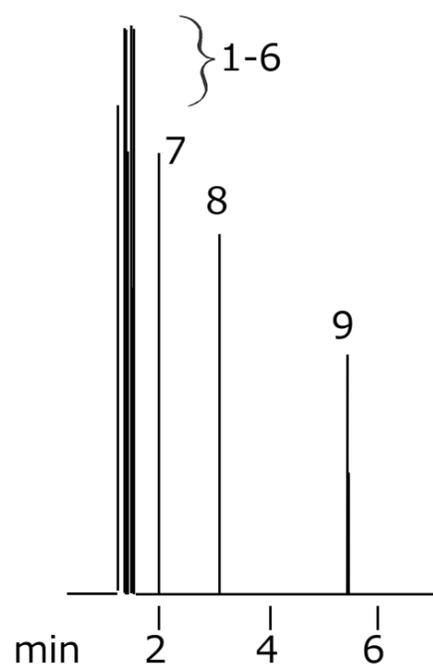
膜厚の影響

0.25 μm Rtx-1

Rtx-1

30m, 0.32mm ID, 0.25 μm

$\beta=320$



McReynolds probes

1. 1-butanol
2. Benzene
3. 2-pentanone
4. C7
5. 1-nitropropane
6. Pyridine
7. C8
8. C9
9. C10 5.5 min

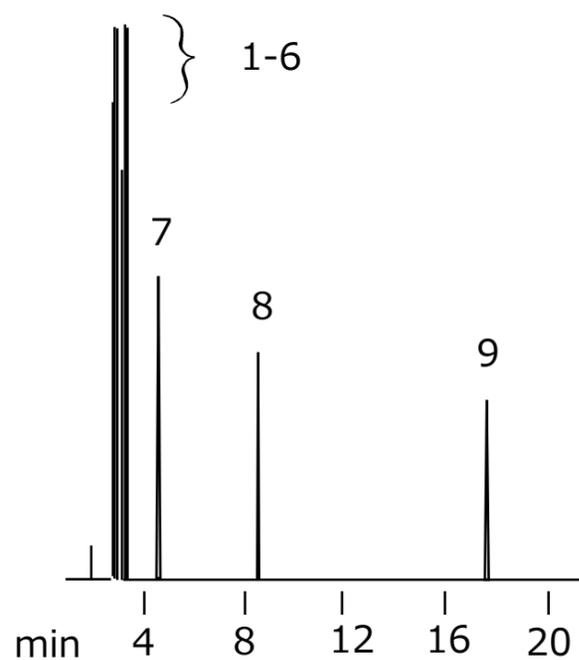
70°C isothermal

膜厚のみを変えた場合、どのように分離が変化していくのか。
ここでは、1~6の化合物が分離できていないことが分かる

膜厚の影響

1.0 μm Rtx-1

Rtx-1
30m, 0.32mm ID, 1.0 μm
 $\beta=80$



McReynolds probes

1. 1-butanol
2. Benzene
3. 2-pentanone
4. C7
5. 1-nitropropane
6. Pyridine
7. C8
8. C9
9. C10 18 min

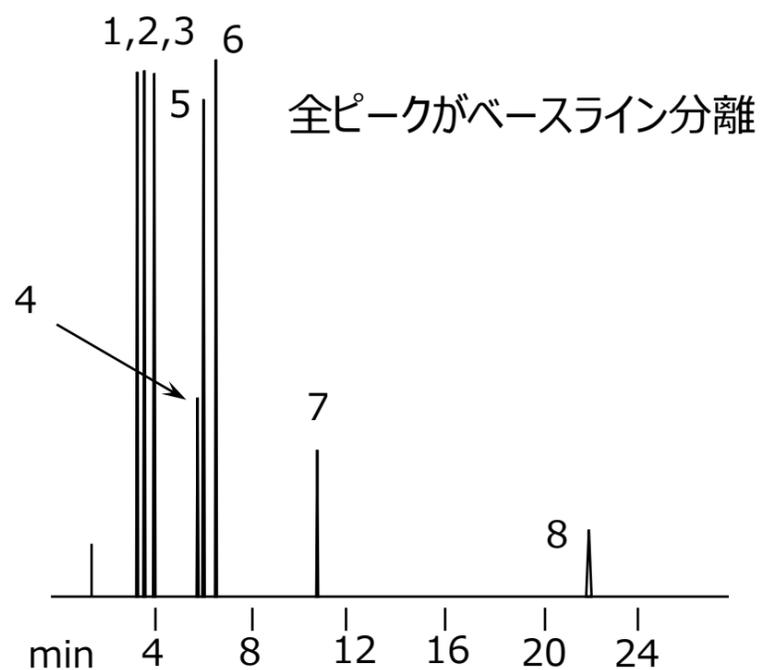
70°C isothermal

膜厚を0.25 μm \rightarrow 1.0 μm に変えた場合、
1~6番の分離が少し改善していること分かる

膜厚の影響

3.0 μm Rtx-1

Rtx-1
30m, 0.32mm ID, 3.0 μm
 $\beta=27$



McReynolds probes

1. 1-butanol
2. Benzene
3. 2-pentanone
4. C7
5. 1-nitropropane
6. Pyridine
7. C8
8. C9
9. C10 68 min

70°C isothermal

膜厚を厚くすることで保持が弱い1~6のピークがベースライン分離できた

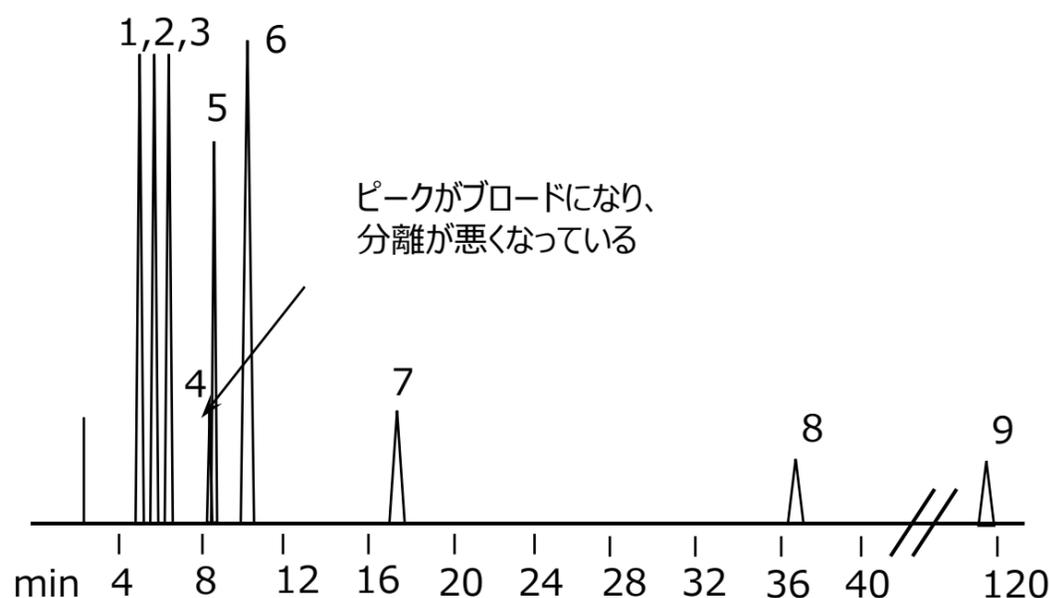
膜厚の影響

5.0 μ m Rtx-1

Rtx-1

30m, 0.32mm ID, 5.0 μ m

$\beta=16$



McReynolds probes

1. 1-butanol
2. Benzene
3. 2-pentanone
4. C7
5. 1-nitropropane
6. Pyridine
7. C8
8. C9
9. C10 117 min

70°C isothermal

全体的にピークの幅が広がり、分離が悪くなっていることが分かる。
膜厚は保持の弱い成分の分離に有効だが適切な膜厚を使用する必要がある

固定相液体の影響：選択性

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \left(\frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1)$$

カラム効率

この項に影響をおよぼすもの:

- ・カラム長さ
- ・内径
- ・キャリアガスの種類と線速度

保持

この項に影響をおよぼすもの:

- ・内径
- ・膜厚
- ・温度

ピーク分離

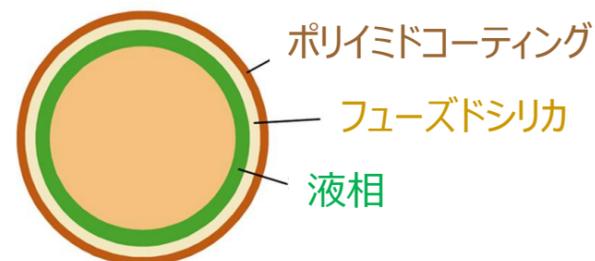
この項に影響をおよぼすもの:

- ・固定相の構成
- ・温度

$N = L/H$ = 有効理論段数
 L = カラムの長さ
 H = HETP = 理論段相当高さ

k = 保持係数
 α = 分離係数
ベースライン分離 ($R = 1.5$) が目標

キャピラリーカラムの固定相液体の種類

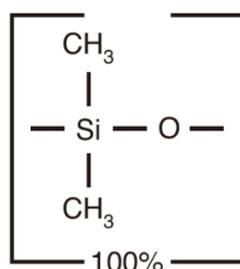


無極性

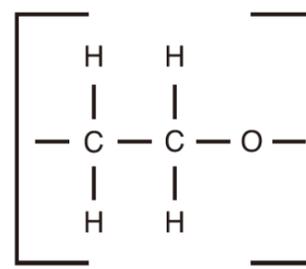
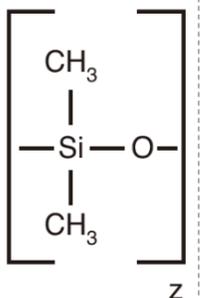
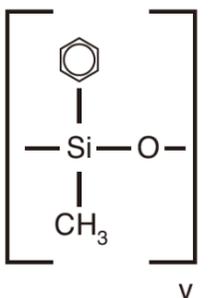
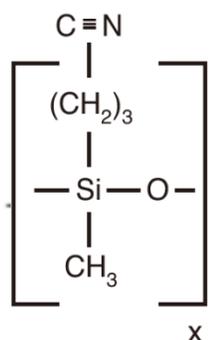
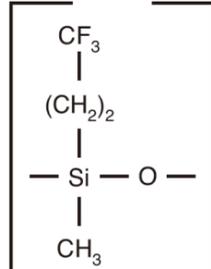
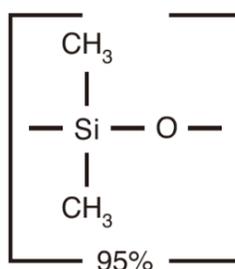
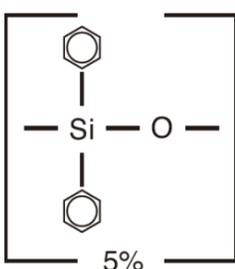
微極性

中極性

高極性



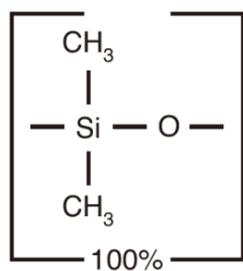
ジメチルポリシロキサン
Rtx-1



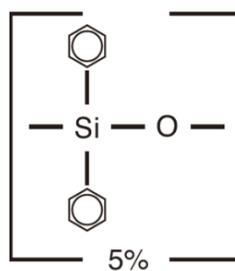
ポリエチレングリコール
Stabilwax

RESTEK Pure Chromatography

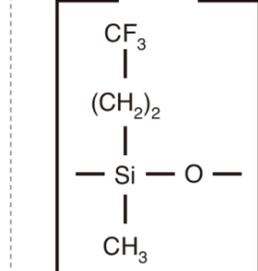
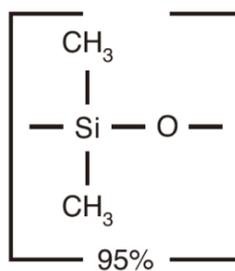
Likes dissolve likes(似たもの同士はよく溶ける)



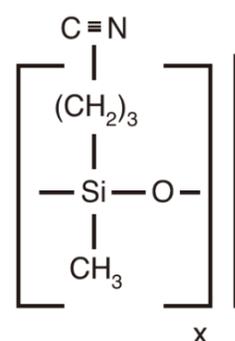
ジメチルポリシロキサン



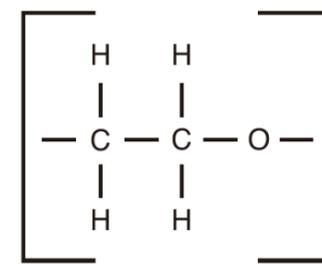
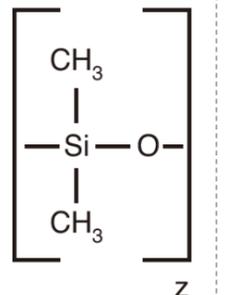
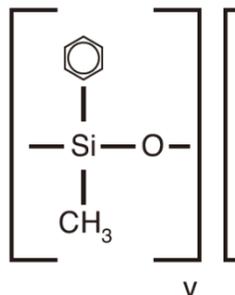
ジフェニル-ジメチルポリシロキサン



トリフルオロプロピル-ジメチルポリシロキサン



シアノプロピルフェニル-ジメチルポリシロキサン



ポリエチレングリコール

分析種	固定相液体	カラムの例
炭化水素	ジメチルポリシロキサン	Rxi-1ms, Rtx-1,
芳香族類	ジフェニル-ジメチルポリシロキサン	Rxi-5ms, Rxi-17, Rtx-20, -35
ハロゲンをもつ芳香族	トリフルオロプロピル-ジメチルポリシロキサン	Rtx-200
VOCなどの溶媒類	シアノプロピルフェニル-ジメチルポリシロキサン	Rtx-624, Rtx-1701
アルコール	ポリエチレングリコール	Stabilwax, Rtx-Wax

RESTEK Pure Chromatography

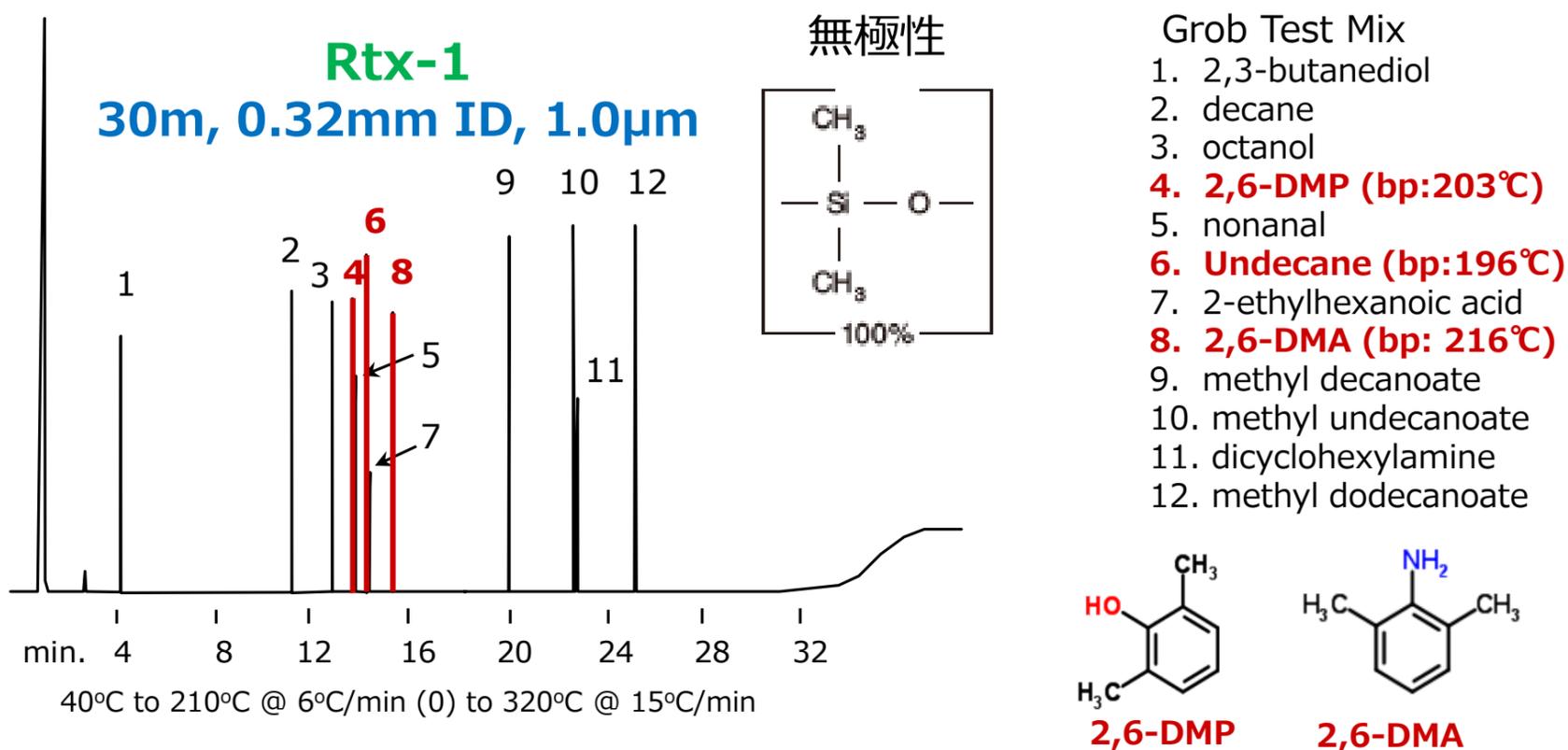
なぜWaxカラムと呼ぶのか？

“Wax” ≡ PEG = Poly Ethylene Glycol



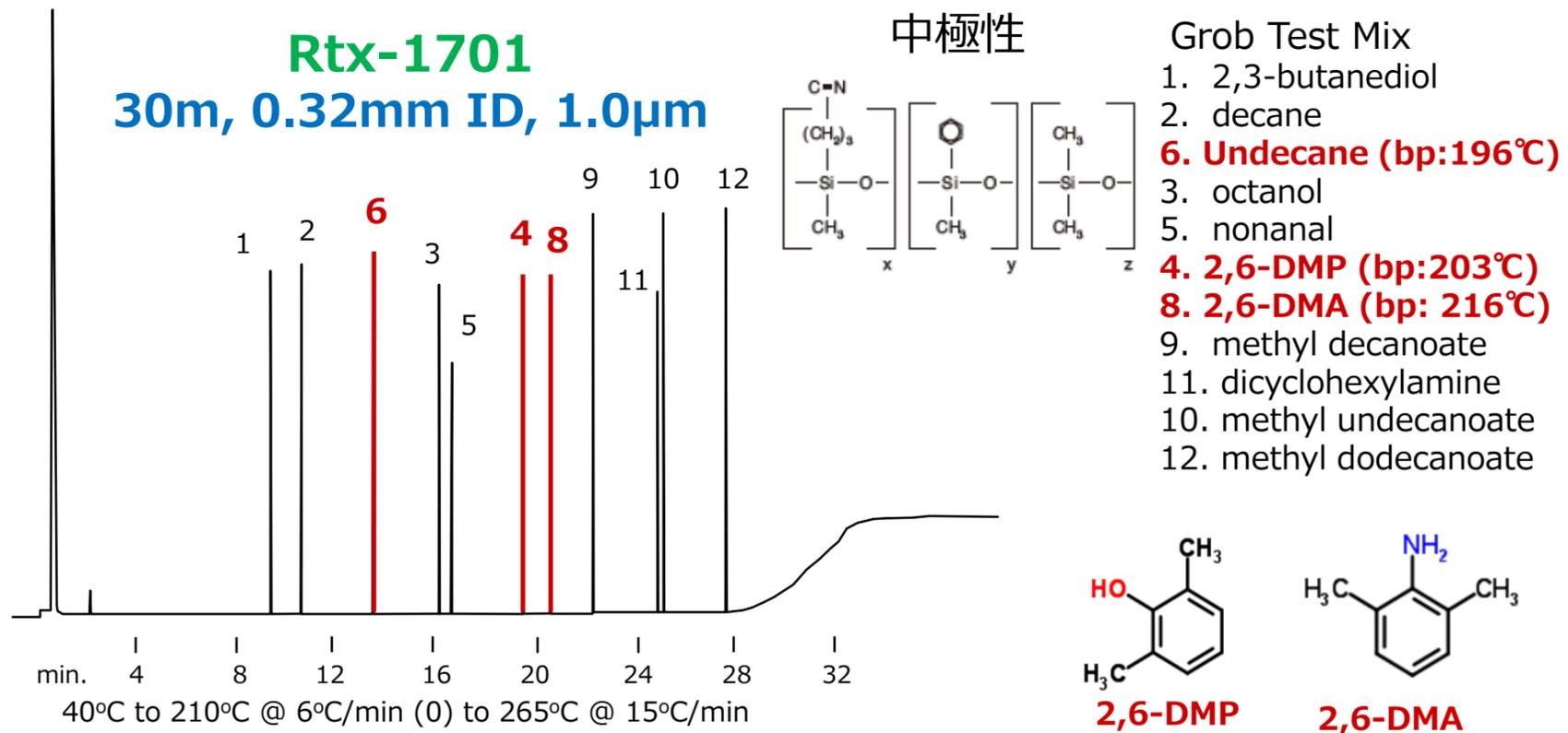
「ワックス」という名前は、その見た目から来ています。
この固定相液体は「ワックス状」の物質のように見える。

固定相液体の違いによる保持と選択性の変化



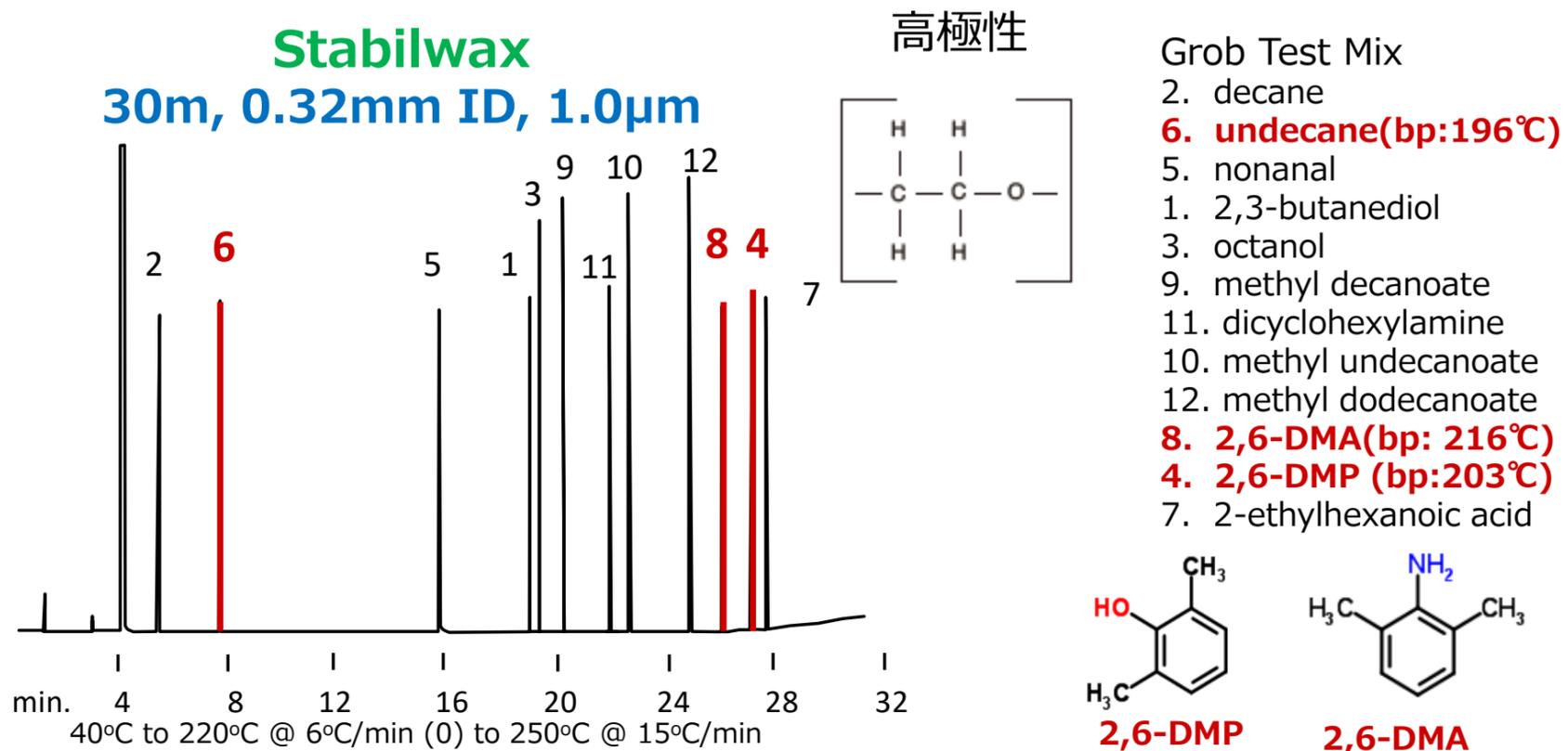
カラム性能確認用の Grob Test Mix 試薬を用いて液相の違いによる保持と選択性の違いを確認。2,6-DMP, ウンデカン, 2,6-DMA の挙動に着目

固定相液体の違いによる保持と選択性の変化



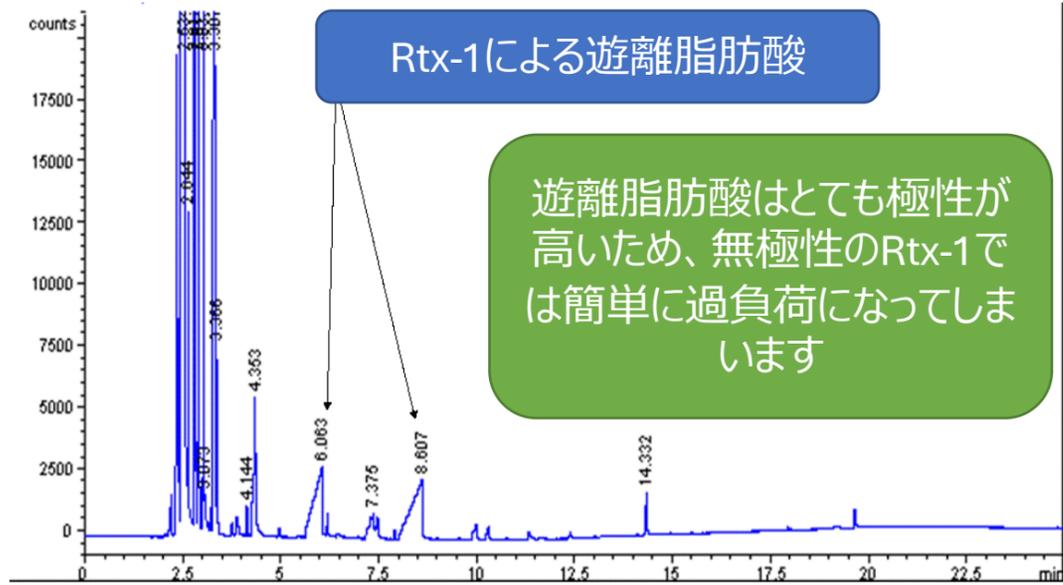
シアノ基をとフェニル基を有するRtx-1701では、分散により保持されるウンデカンの溶出はほぼ変化しないが、固定相と同じようにNを有するDMAの溶出が一番遅い

固定相液体の違いによる保持と選択性の変化



WAXカラムと同じOH基を有するDMPは水素結合による相互作用が働き保持が一番強い。DMAも1701よりも強く保持。分散力の影響が小さくなるためウンデカンの保持は弱くなる

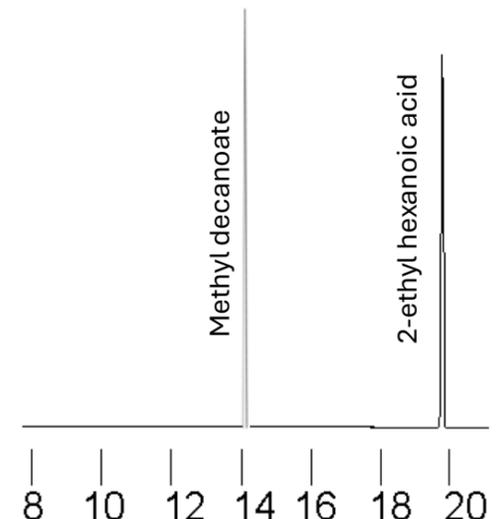
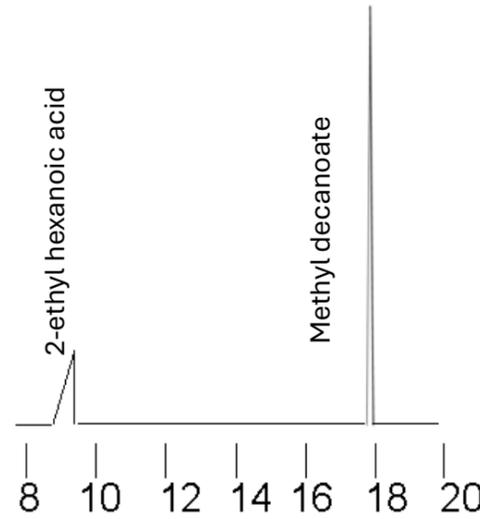
液相の種類によるサンプル負荷量の違い



酸はStabilwax-DAのような極性相への溶解性が高く、高濃度でもピーク形状は良好です。

Rtx-1 : 無極性
化合物と液相の相性 : X

Stabilwax-DA : 高極性
化合物と液相の相性 : ◎



分析種と固定相液体の種類 mismatches は、選択性以外にも影響がある
分析種の極性に合わせて液相を選択することが重要

カラム長さの影響 : カラム効率

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \left(\frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1)$$

R : 分離度
H : HETP(理論段相当高さ)
L : カラム長さ (N=L/H)
k : 保持係数
α : 選択性

カラム効率

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ カラム長さ
- ・ 内径
- ・ キャリアガスの種類と線速度

保持

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ 内径
- ・ 膜厚
- ・ 温度

ピーク分離

この項に影響をおよぼすもの:

- ・ 固定相の構成
- ・ 温度

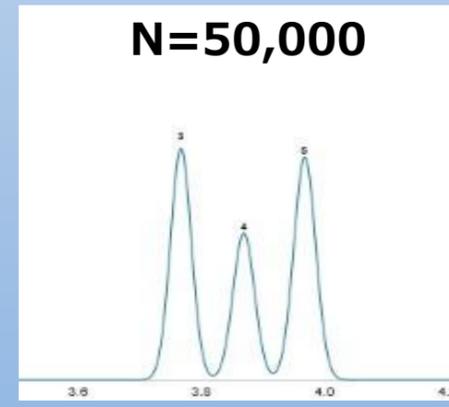
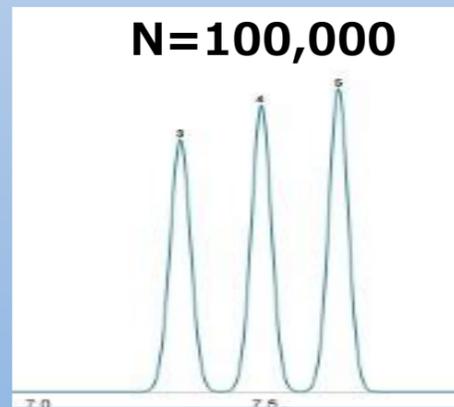
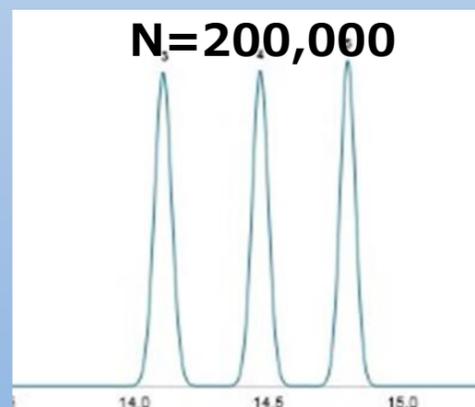
カラムの長さ

R : 分離度
H : HETP(理論段相当高さ)
L : カラム長さ
k : 保持係数
α : 選択性

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H}} \times \frac{k}{k+1} \times \frac{\alpha-1}{\alpha}$$

理論段数(L/H)が2倍変わっても、
分離度の受ける影響は1.41倍

カラム長が半分になっても分離
は極端に悪くならない



理論段数はカラムの長さに比例する。
長さが2倍になると理論段数も2倍になるが、分離度は2倍にならない

RESTEK Pure Chromatography

カラムの長さ

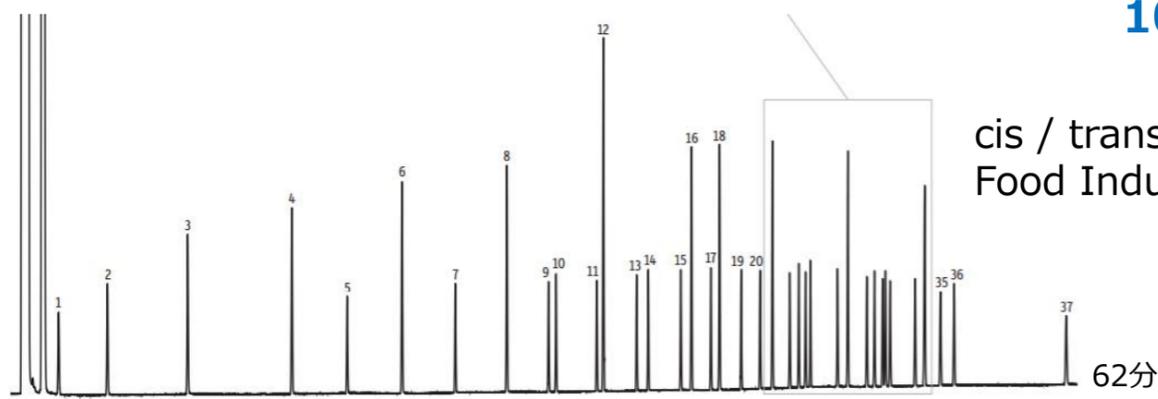
カラムの長さ変更は分離度向上の予測がしやすい

カラムの長さが短いほど分析時間は短くなる

- 全長が短いカラムほどメンテナンス時のカットによる分離影響を受けやすい。

長いカラム(60 m, 100 m)

- 数百成分といった多成分の分離
- 脂肪酸メチルエステルのcis/trans異性体の分離



Rt-2560
100m, 0.25mm ID,
0.2μm

cis / trans脂肪酸メチルエステルの分析例
Food Industry FAME Mix (37 component)

一般に使用されている30 mカラムが使いやすい長さ

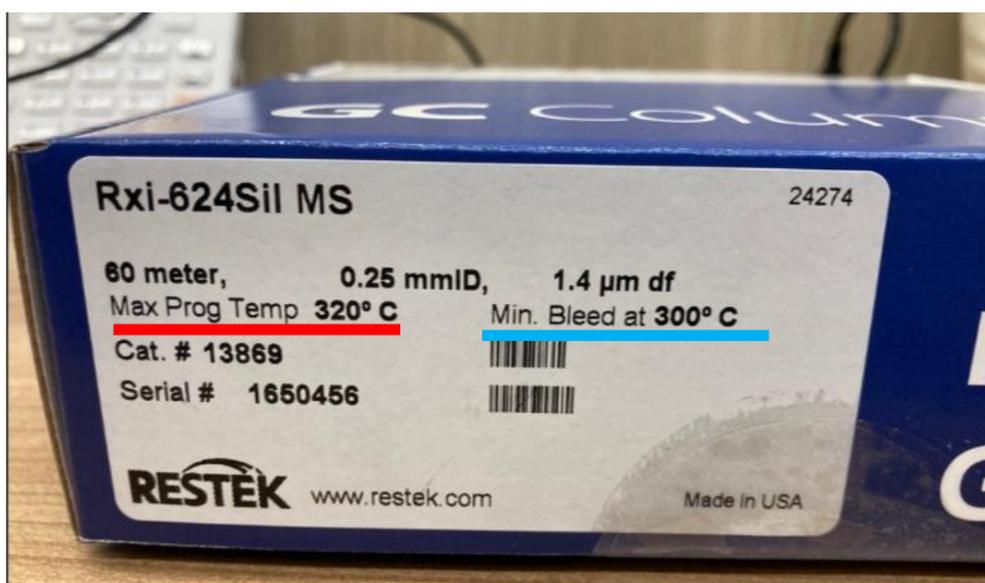
RESTEK Pure Chromatography

キャピラリーGCカラムの取り扱い：



カラム最高使用温度の確認

ラベルで確認



ホームページで確認

型番を検索

製品 ▾ | 13869



Rxi-624Sil MS GC Capillary Column, 60 m, 0.25 mm ID, 1.40 μm

カタログ番号 13869

製品のリクエスト

+ 購入リスト

ご注文時の注意点

2024年12月以降に製造のフューズドシリカ、MXT、およびPLOT分析用GCカラムの分析証明書 (CoFA) は、環境負荷軽減と業務効率向上のため、紙媒体での提供を終了し、デジタル形式でのご提供とさせていただきます。これ以降、該当製品のCoFAは、弊社ウェブサイト www.restek.com/documentation からご確認いただけます。

ご理解とご協力のほど、何卒よろしくお願い申し上げます。

長さ、膜厚はご相談に応じます。テクニカルサービスまたはお近くのRestek代理店にお問合せください。



仕様

相当品

Agilent CP9103 • Phenomenex 7KG-G040-27

温度限界

-20 to 300/320 °C

カラム最高使用温度はなぜ2種類ある？

RestekのGCカラムには、最高使用温度を2種類設定しているカラムがある

例) Rxi-624Sil MS GC Capillary Column

恒温分析時

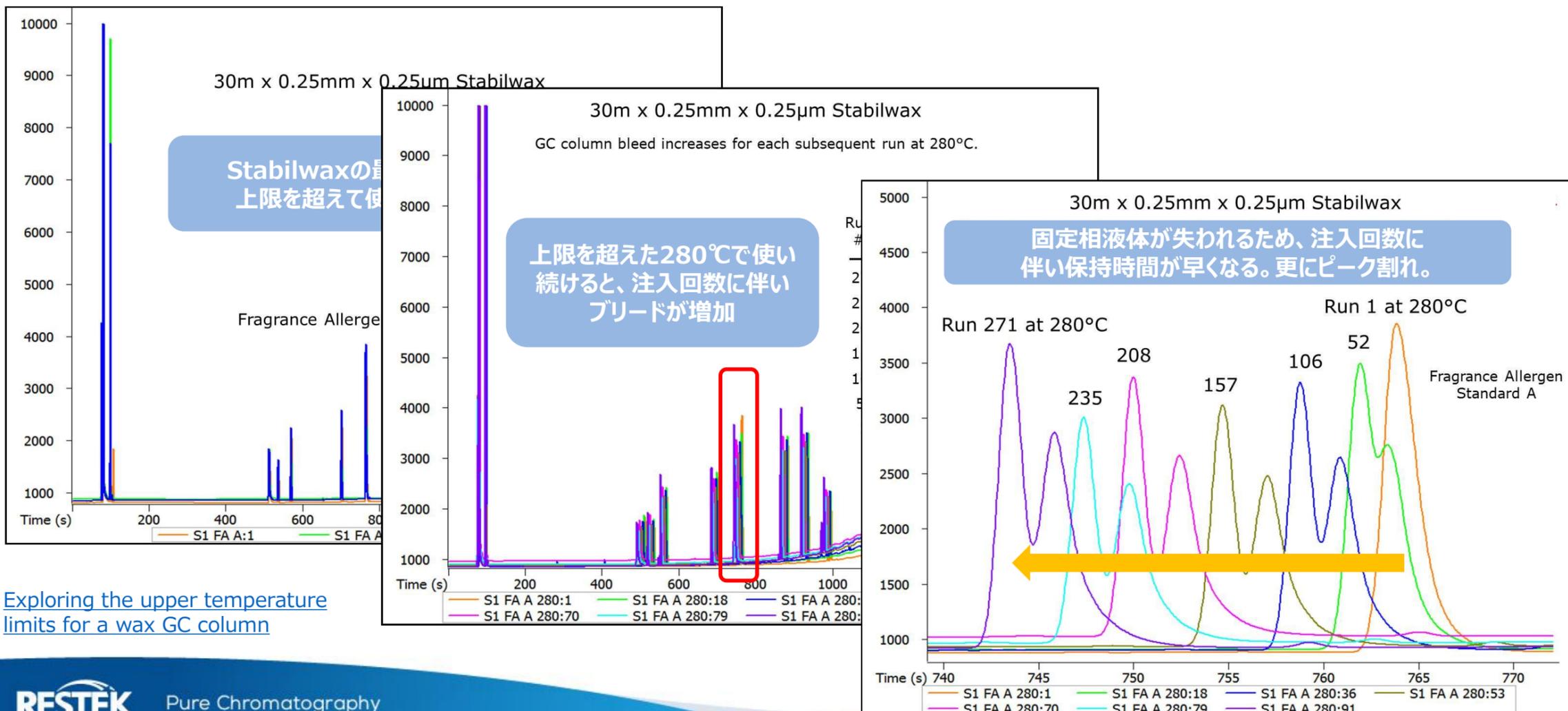
昇温分析時

内径	膜厚 (um)	温度限界
0.25	1.4	-20 to 300/320 °C
0.32	1.8	-20 to 300/320 °C
0.53	3.0	-20 to 280/300 °C

注意！：表中の最高使用温度は短いカラム用となります。長いカラムでは最高使用温度が異なる可能性があります。

同じブランド名でも膜厚と長さによって最高使用温度が異なるので必ず確認しよう

最高使用温度を超えて使用すると… 例：WAXカラム



最低使用温度に注意 特にWAXカラム

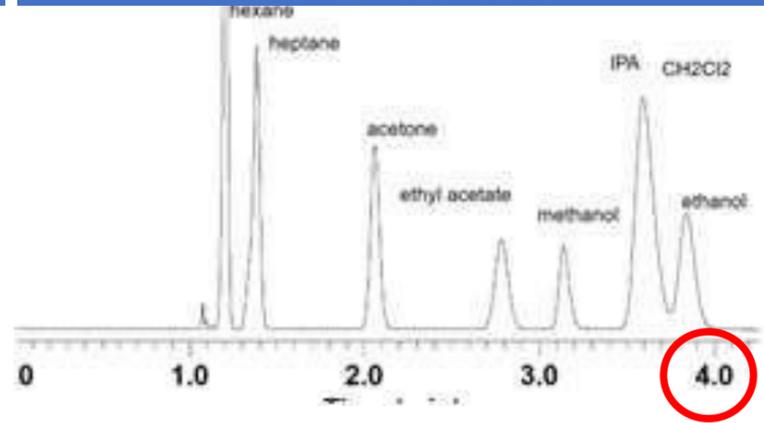
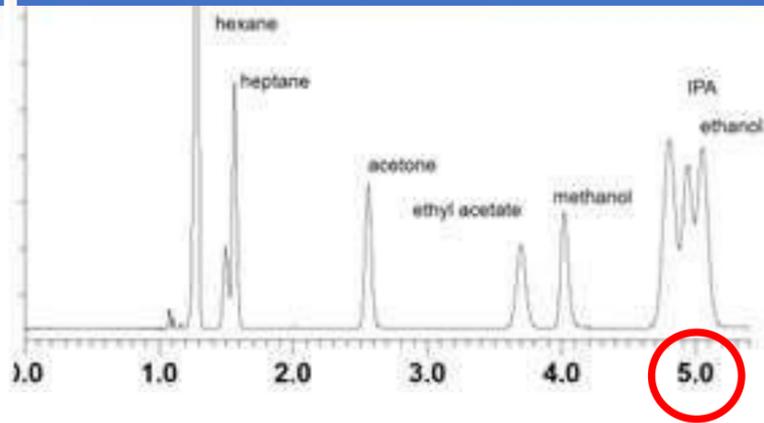
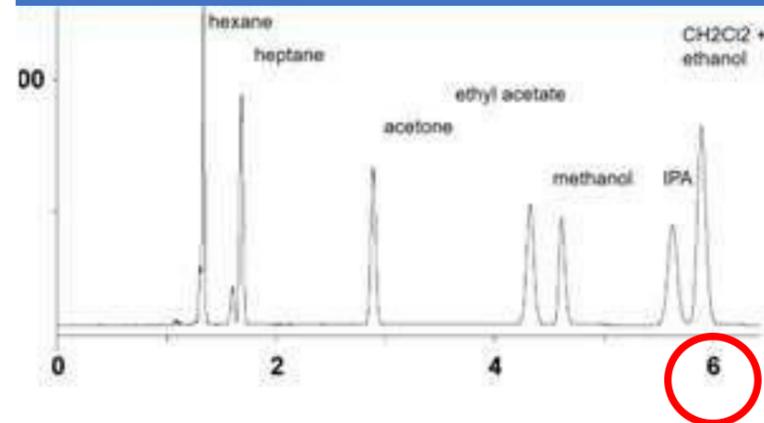
ポリシロキサン系の固定相液体は最低使用温度を気にする必要はないが…

- Rxi-5Sil MS : 最低使用温度 -60℃
- Rxi-624Sil MS : 最低使用温度 -20℃
- Rtx-Wax : 最低使用温度 30℃
- Stabilwax : 最低使用温度 40℃

80℃から35℃まで冷却
10分間後に分析

80℃から35℃まで冷却
30分間後に分析

80℃から35℃まで冷却
120分間後に分析



Stabilwaxカラムの最低使用温度は40℃
40℃以下で使用すると固定相液体が徐々に固まり保持が減少する

※最低使用温度を下回っても固定相液体は劣化しません。再度コンディショニングをすることで復活します

RESTEK Pure Chromatography

カラムの保管



・カラムの入口側、出口側をキャップで閉じる。



シリコンゴムは空気中の水はほとんど通さない
酸素に対するシール性はあまり期待できない

Silicone Capillary Column Caps, 10-pk.
カタログ番号 22858

・カラムの入口側、出口側がわかるようにしておきましょう。

カラムにとってもっとも行ってはいけないことは、
酸素・水の存在下での急激な加熱

RESTEK Pure Chromatography



Testing and Calibration Laboratory
ISO/IEC 17025:2005 for Reference Standards

Reference Standards Producers
ISO 17034



Thank you!

RESTEK Pure Chromatography