

# ”超極性”と”高耐熱”を実現する新液相のイオン液体カラム 極性カラムとイオン液体カラムの特長



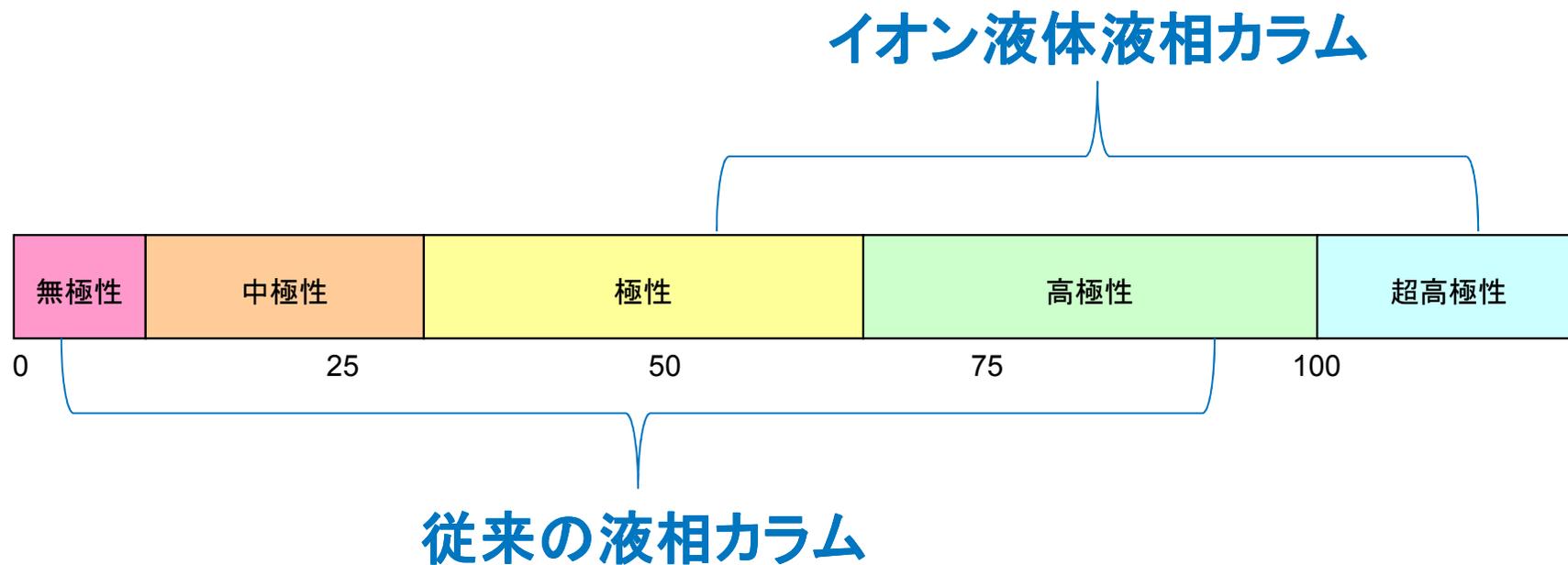
## 目次

- カラムと極性
- イオン液体の概要
- イオン液体液相カラム
- まとめ
- 製品情報

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社  
アナリティカル製品グループ  
西島 宏和

第310回GC研究懇談会/薬業健保会館（赤坂）  
2013年5月31（金）

# ”超極性”と”高耐熱”を実現する新液相のイオン液体カラム 極性カラムとイオン液体カラムの特長



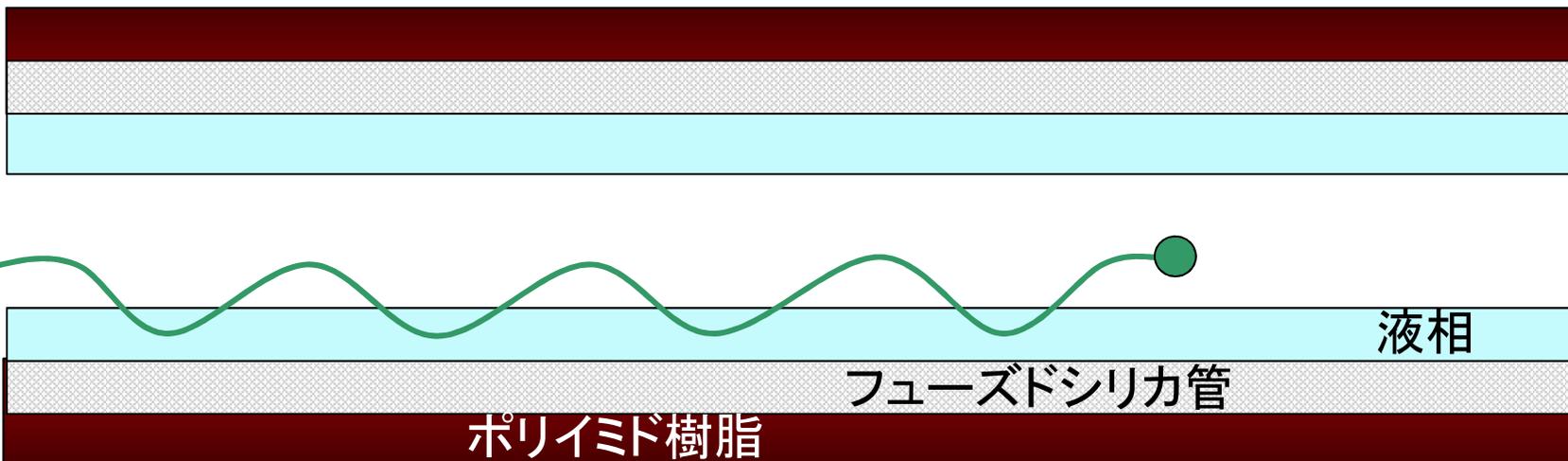
従来液相カラムに無い超高極性領域と高耐熱を実現



## カラムと極性

# カラムと極性

## カラム構造

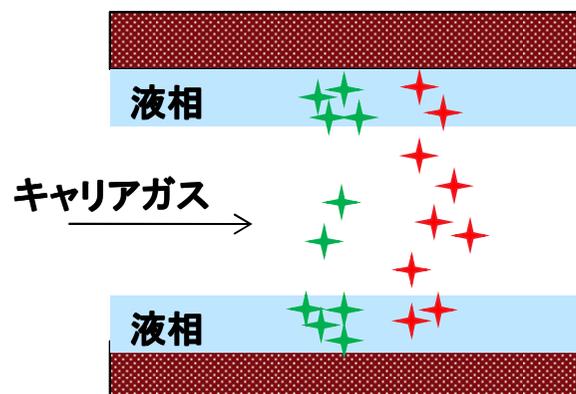


GCキャピラリーカラムは熔融石英チューブ  
内側に液相をコーティング

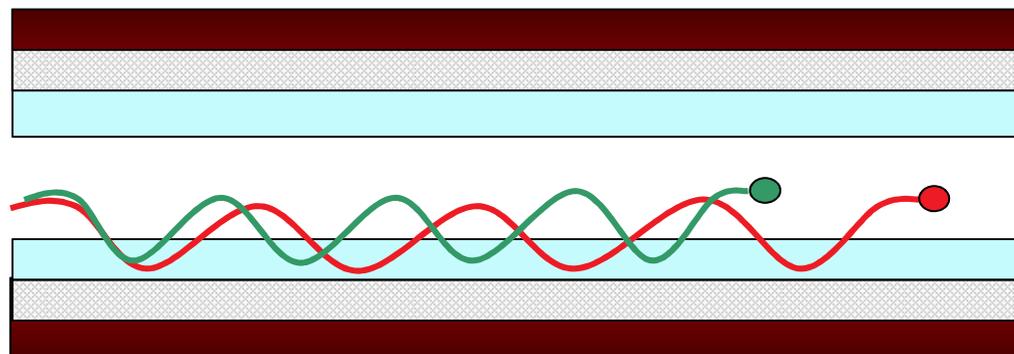
内径 0.1mm 以下:      マイクロ(ミクロ)ポアキャピラリーカラム  
内径 0.1mm ~0.32mm: ナロポアキャピラリーカラム  
内径 0.5mm以上:      ワイドポアキャピラリーカラム



# カラムと極性 分配比



キャピラリー液相カラム



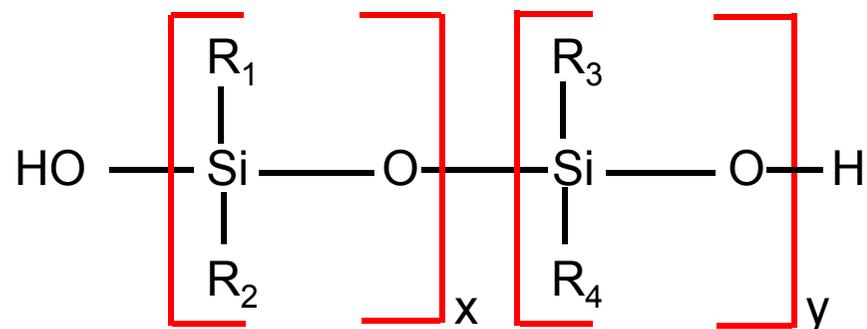
分配比( $k'$ ) = 液相中の試料量 / 気相中の試料量

カラム温度や液相を変えることで分配比を変化させ最適分離を目指します

## カラムと極性

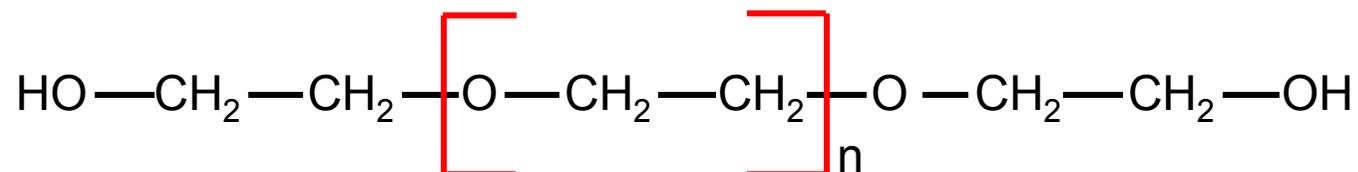
### 一般的なカラム液相

### ポリシロキサンポリマー液相の構造(低極性～高極性)



R = メチル, フェニル, フルオロプロピル, シアノプロピル基  
低極性 ←————→ 高極性

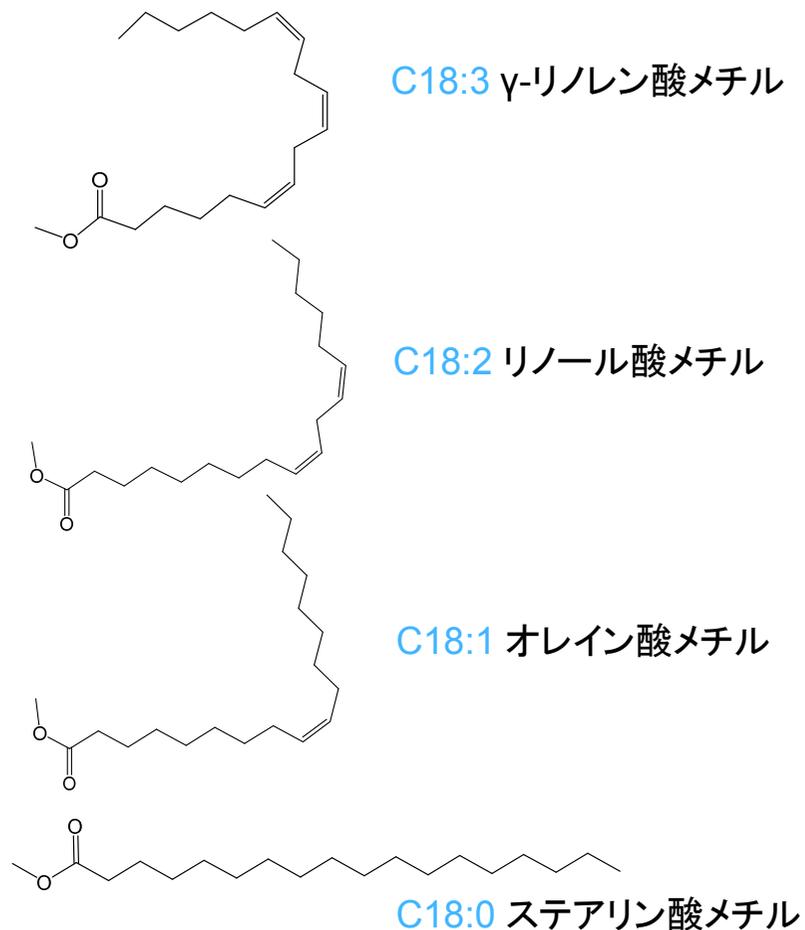
### ポリエチレングリコール液相の構造(高極性)



n = ポリマーを構成するモノマーの数

# カラムと極性

## 極性とFAMES溶出順



### 低極性カラム

- ・沸点の低い鎖長から溶出
- ・同じ鎖長では不飽和の数が多いものから溶出

### 極性カラム

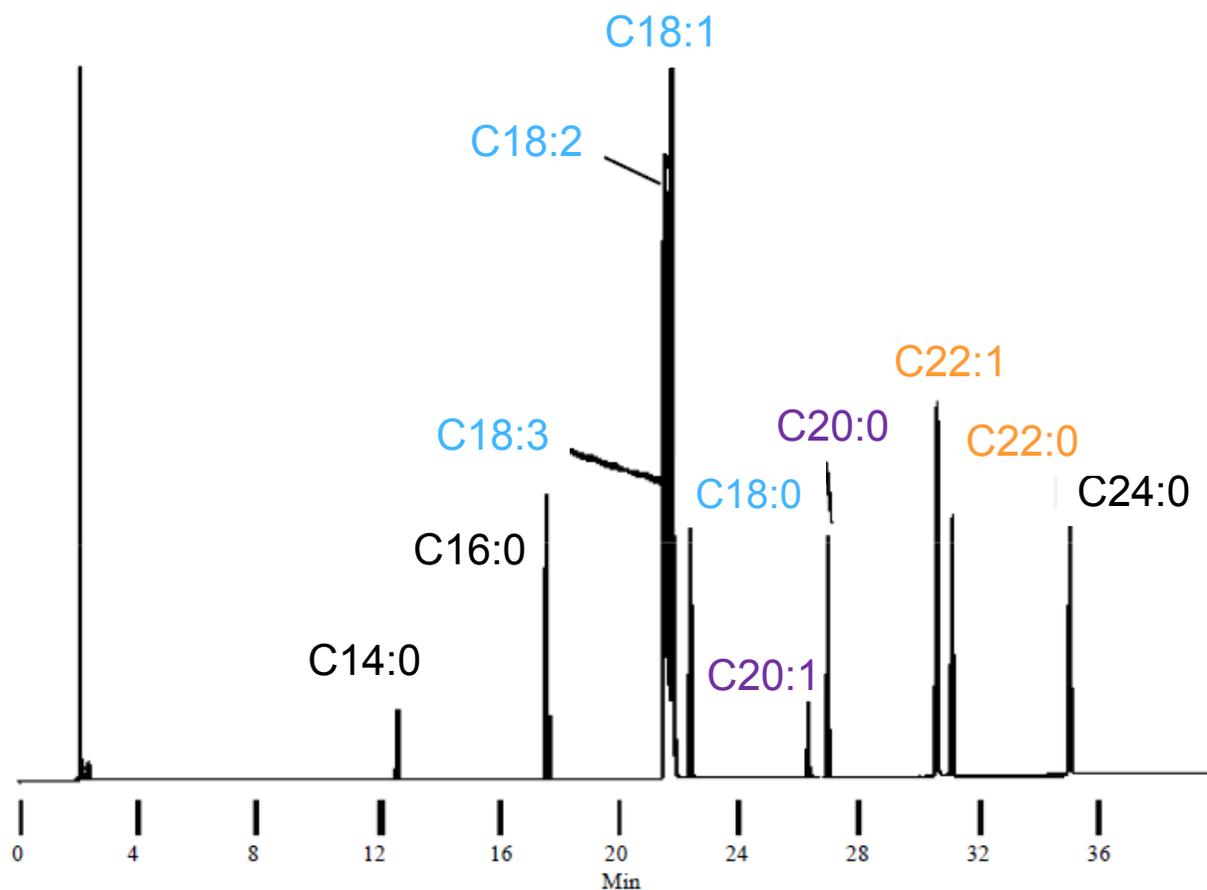
- ・沸点の低い鎖長から溶出
- ・同じ鎖長では不飽和の数が少ないものから溶出
- ・FAMESの不飽和位置の違いを若干分離

### 高極性カラム

- ・沸点の低い鎖長から溶出
- ・同じ鎖長では不飽和の数が少ないものから溶出
- ・FAMESの不飽和位置の違いを分離

# カラムと極性

## C14-24 FAMES/無極性カラム



1. C14:0
2. C16:0
3. C18:3
4. C18:2
5. C18:1
6. C18:0
7. C20:1
8. C20:0
9. C22:1
10. C22:0
11. C24:0

Column : SPB-1, 30m x 0.2mm ID, 0.20 $\mu$ m, Cat. No. : 24163

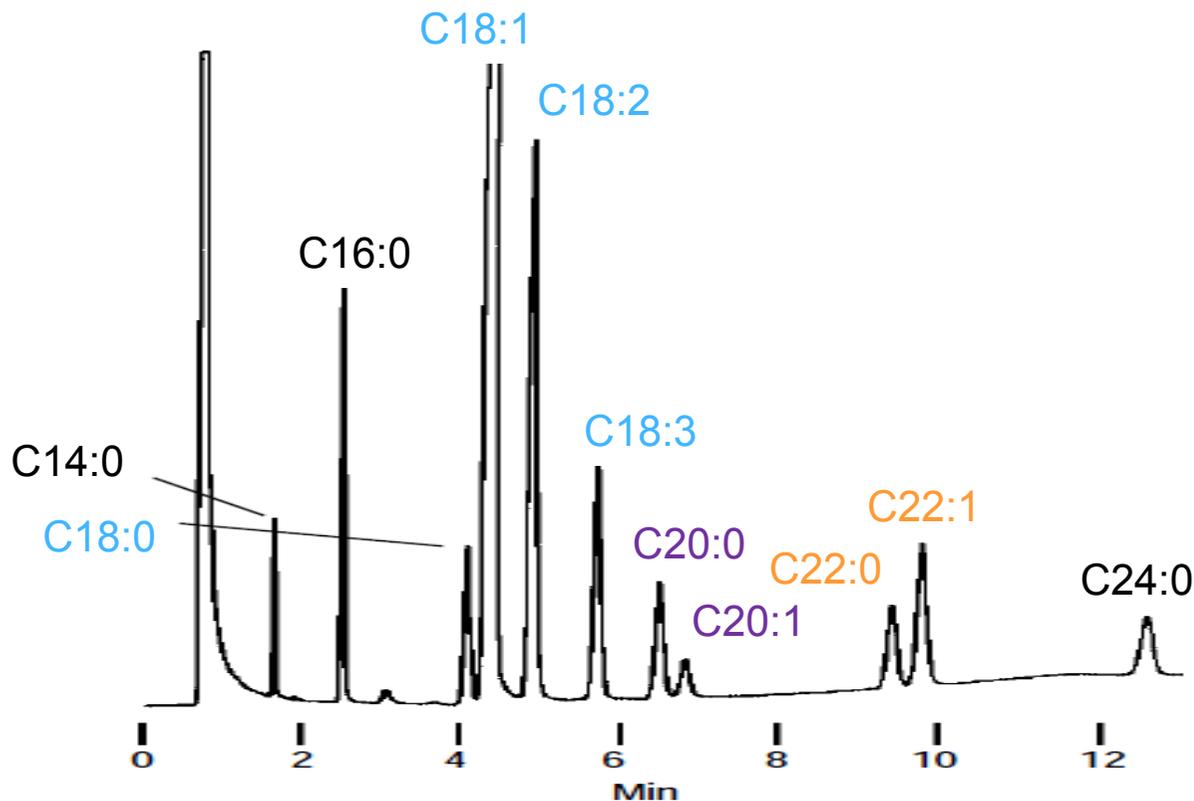
Oven : 150°C(4min) to 280°C at 4°C/min, hold 4min

Injection : split 150:1, 250°C, Det. : FID, 300°C, Carrier gas : Helium, 25cm/sec set at 220°C,

Sample : 1.4 $\mu$ L of Rapeseed Oil Reference Mixture diluted to 50 $\mu$ g/ $\mu$ L, Cat.No.O7756-1AMP)

# カラムと極性

## C14-24 FAMES/極性(PEG)カラムによる



極性PEG	無極性
1. C14:0	1. C14:0
2. C16:0	2. C16:0
3. C18:0	3. C18:3
4. C18:1	4. C18:2
5. C18:2	5. C18:1
6. C18:3	6. C18:0
7. C20:0	7. C20:1
8. C20:1	8. C20:0
9. C22:0	9. C22:1
10. C22:1	10. C22:0
11. C24:0	11. C24:0

Column: SUPELCOWAX 10, 30m x 0.75mm ID, 1.0µm film

Cat. No.: available on request; separations are similar on a 0.53mm ID column

Oven: 210° C (4 min) to 240° C at 4° C/min

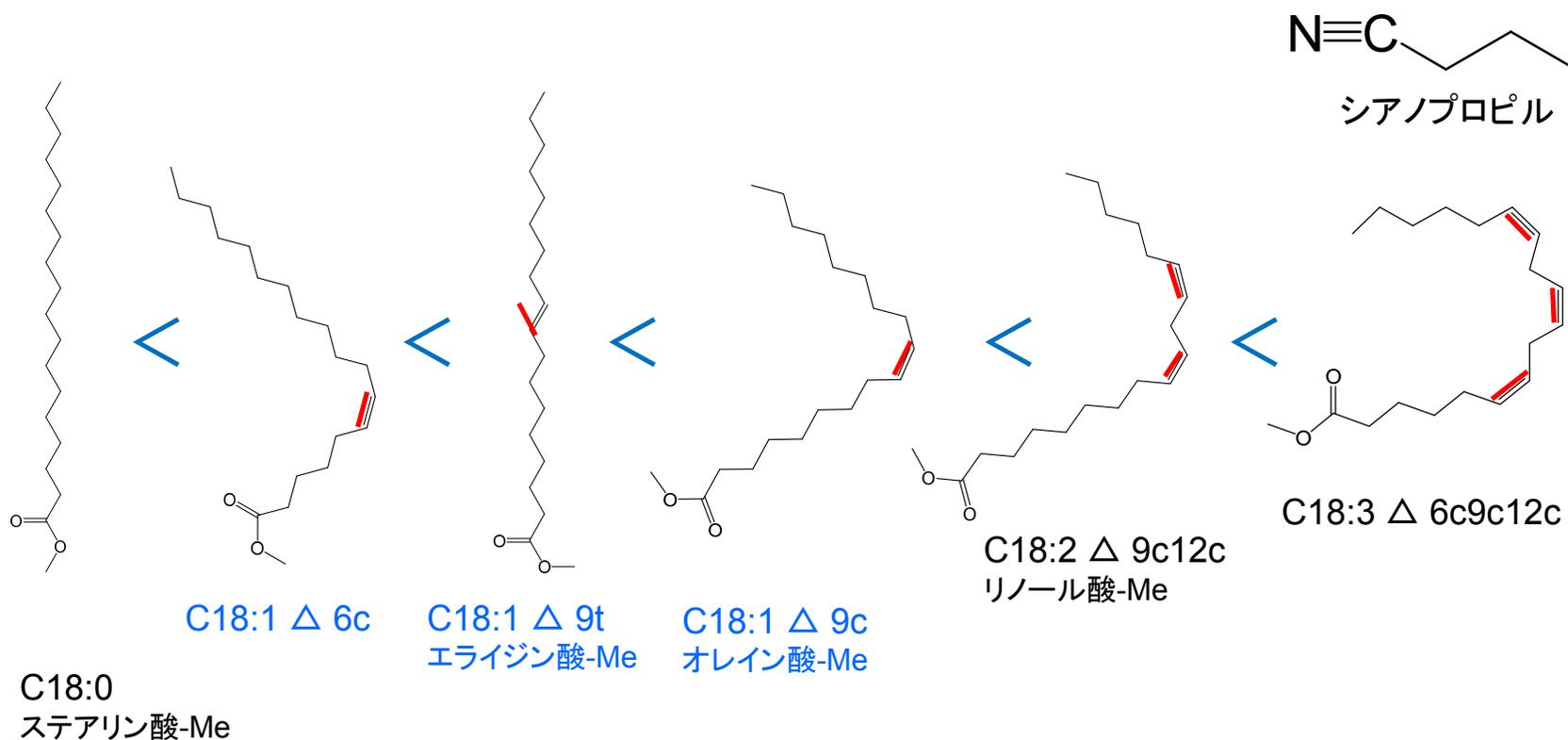
Carrier: helium, 50cm/sec, Det.: FID

Inj.: 0.1µL of diluted rapeseed oil reference mixture , Cat.No.O7756-1AMP(1µg FAMES)

# カラムと極性

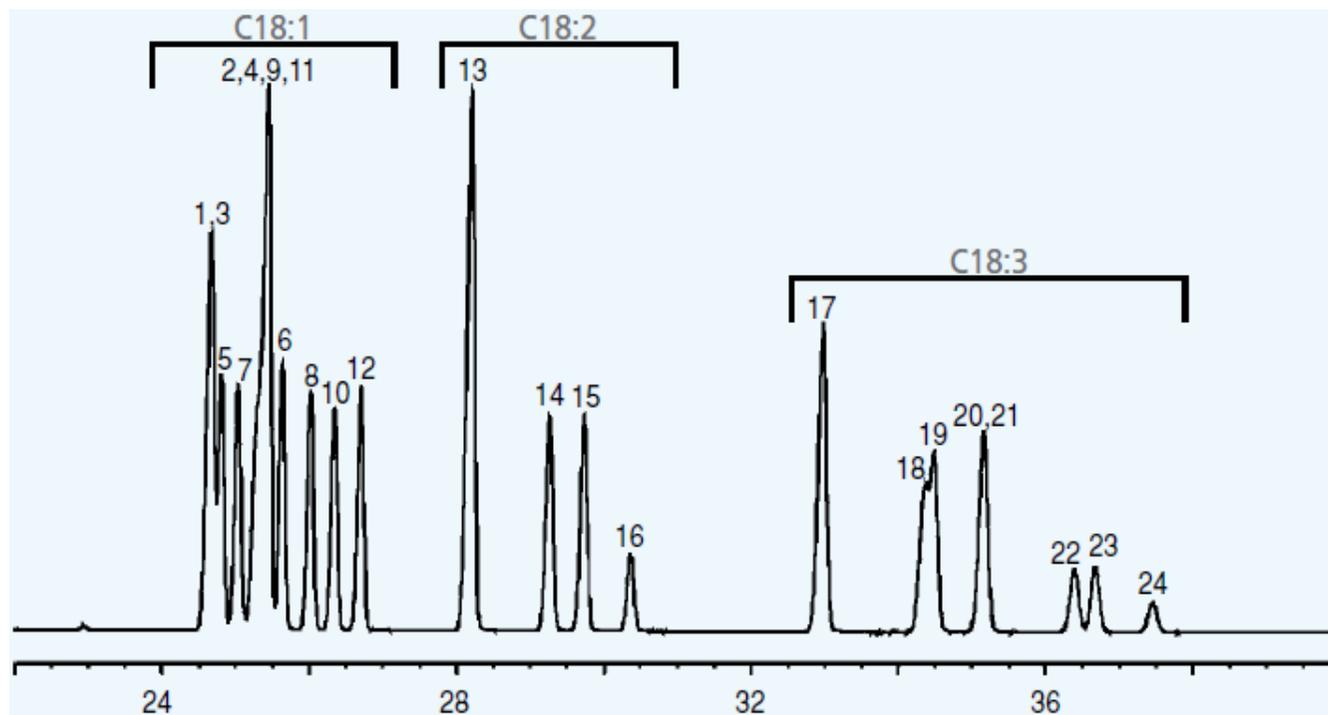
## FAMES位置異性/超極性カラム

### 高極性シアノプロピル液相に対する各FAMESの溶出順



# カラムと極性

## FAMES位置異性/高極性カラム(100%シアノプロピル液相)



column: SP-2560, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20  $\mu$ m (24056)  
oven: 175 ° C, inj.: 210 ° C, det.: FID, 250 ° C  
carrier gas: helium, 20 cm/sec @ 175 ° C  
injection: 1.0  $\mu$ L, 100:1 split  
sample: Mixture of C18:1, C18:2, and C18:3 FAMES in methylene chloride

1. C18:1  $\Delta$  6t
2. C18:1  $\Delta$  6c
3. C18:1  $\Delta$  7t
4. C18:1  $\Delta$  7c
5. C18:1  $\Delta$  9t
6. C18:1  $\Delta$  9c
7. C18:1  $\Delta$  11t
8. C18:1  $\Delta$  11c
9. C18:1  $\Delta$  12t
10. C18:1  $\Delta$  12c
11. C18:1  $\Delta$  13t
12. C18:1  $\Delta$  13c
13. C18:2  $\Delta$  9t,12t
14. C18:2  $\Delta$  9c,12t
15. C18:2  $\Delta$  9t,12c
16. C18:2  $\Delta$  9c,12c
17. C18:3  $\Delta$  9t,12t,15t
18. C18:3  $\Delta$  9t,12t,15c
19. C18:3  $\Delta$  9t,12c,15t
20. C18:3  $\Delta$  9c,12c,15t
21. C18:3  $\Delta$  9c,12t,15t
22. C18:3  $\Delta$  9c,12t,15c
23. C18:3  $\Delta$  9t,12c,15c
24. C18:3  $\Delta$  9c,12c,15c



## イオン液体液相の概要

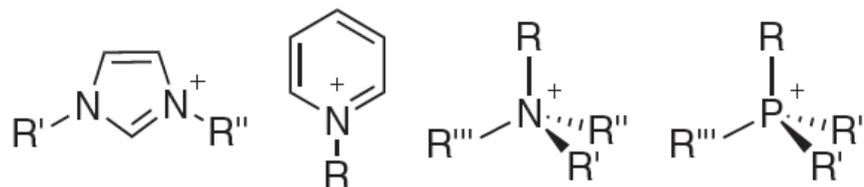
# イオン液体の概要

## イオン液体とは

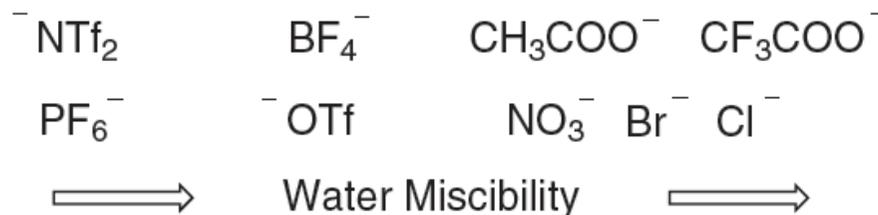
イオン液体は、幅広い温度範囲で液体として存在する塩であり、**イオンのみからなる液体**（融点が100°C または 150°C以下）

イオン液体の代表的なカチオンとアニオンの例

カチオン(有機カチオン)



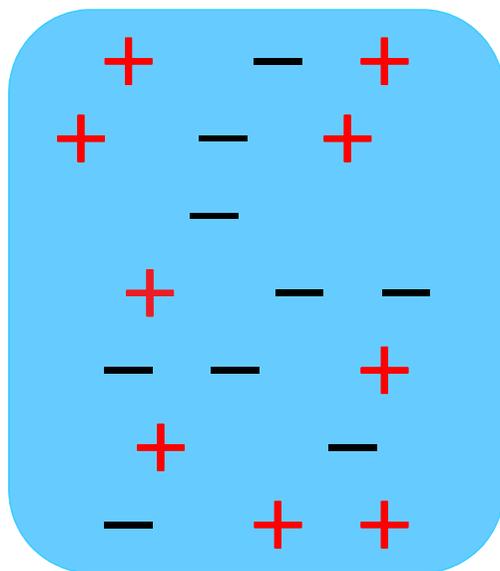
アニオン(有機または無機アニオン)



# イオン液体の概要

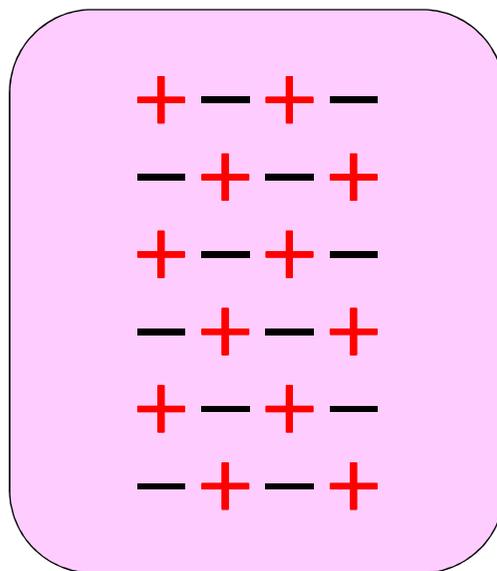
## イオン液体、食塩、食塩水の比較

**イオン液体**  
室温で液体

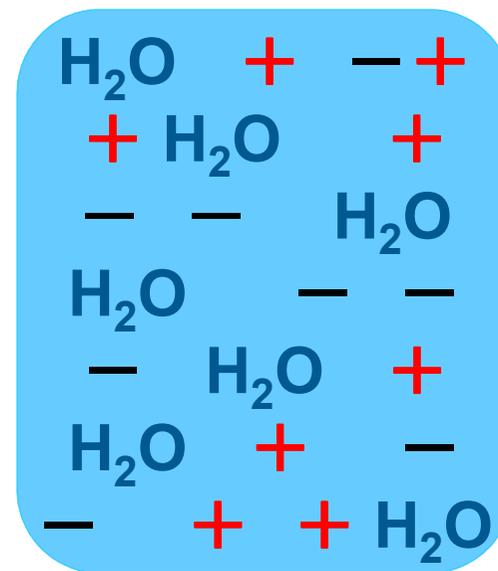


イオンのみからなる液体

**食塩**  
室温で固体

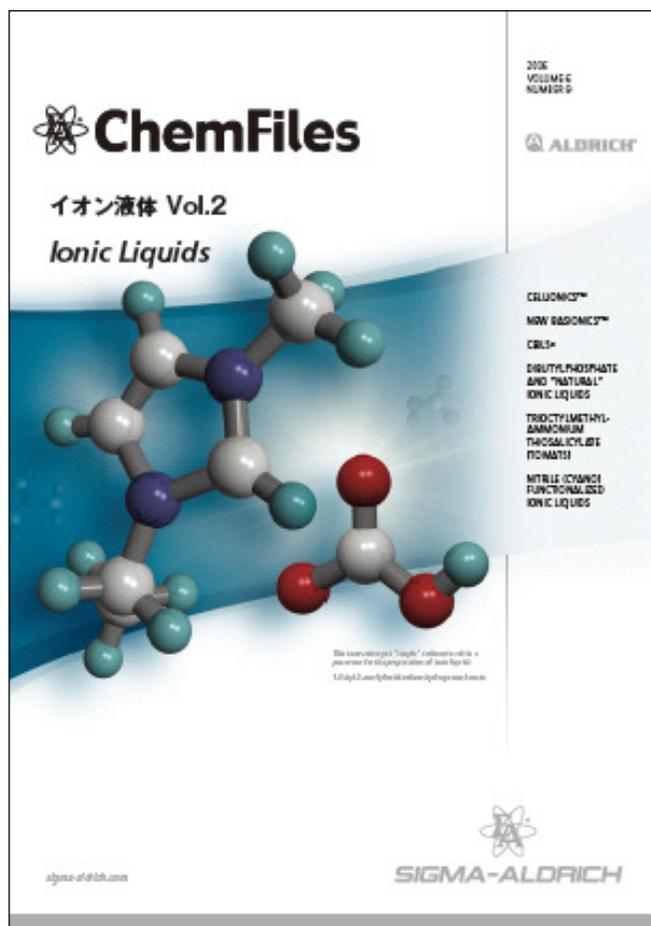


**食塩水**  
室温で液体

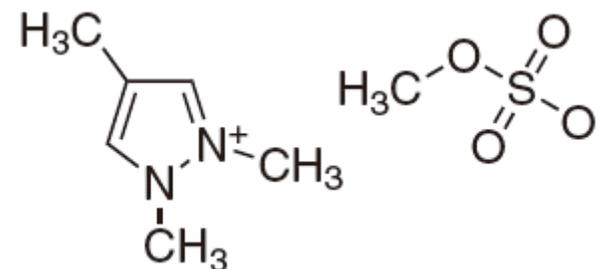


# イオン液体の概要

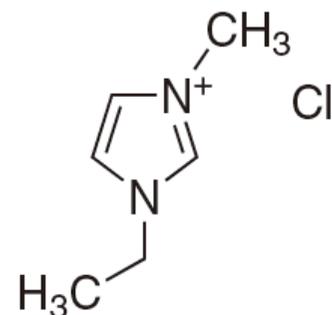
## シグマアルドリッチ取扱のイオン液体



### 一例；（全>80成分）



1,2,4-Trimethylpyrazolium methylsulfate,



1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride

# イオン液体の概要 実用性

## 分離・精製

- ・ガス分離
- ・抽出、抽出蒸留
- ・分離膜
- ・重金属抽出
- ・放射性廃棄物処理

## 分析

- ・MALDI-TOF マトリクス
- ・GC, LC, SCFC 固定相
- ・LC 移動相
- ・GC ヘッドスペース溶媒

## 化学合成

- ・グリーン溶剤
- ・触媒
- ・高分子合成

## 電解質

- ・燃料電池
- ・スーパーキャパシタ
- ・色素増感太陽電池
- ・金属表面処理

## イオン液体

- ・蒸気圧がほとんど無い
- ・液体として存在する温度範囲が広い
- ・熱安定性／電気化学的安定性が高い
- ・電気伝導性が高い
- ・ある種の物質をよく溶かす

## 機能性材料

- ・アクチュエーター
- ・イオンゲル
- ・センサー

## バイオリファイナリー

- ・セルロース可溶化

## 機能性流体・添加剤

- ・潤滑剤
- ・イオンコンプレッサー
- ・燃料添加剤
- ・帯電防止剤
- ・熱流体

## 無機合成・薄膜

- ・真空蒸着
- ・金属ナノ粒子合成

## バイオテクノロジー

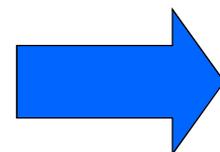
- ・酵素反応
- ・ドラッグデリバリー
- ・タンパク質リフォールディング

# イオン液体の概要

## GCカラムでの利用

### 特性

- 揮発性がほとんど無い
  - 低いブリードと高い耐久性
- 広い温度範囲で液体である
  - 最高使用温度の向上
- 末端の活性水酸基(-OH)グループを持たない
  - 水分や酸素に対する耐久性
- 本質的に高い極性である
  - 選択性が増大
- 多くの溶媒と、広い物理的-化学的に溶媒和相互作用を持つ
  - ユニークな選択性

 GCカラムに最適

In 2005, Prof. Daniel W. Armstrong (University of Texas at Arlington) showed that dicationic and polycationic ionic liquids could successfully be used as viable GC stationary phases.

# イオン液体の概要

## イオン液体液相の構造



G004214-4216

### 利点

- 従来の液相と異なり、末端に活性水酸基(-OH)が無いいため優れた安定性を示す
  - 低いカラムブリード, 耐久性, 高い最高使用温度
  - 水分や酸素によるダメージを受けにくい
- 化学的改良の余地が広くユニークな選択性を持つカラムの製造が可能
  - ジカチオン (図参照) やポリカチオン
  - カチオン、アニオンおよび結合相の選択が豊富
  - 修飾基のカチオンや結合相を加えることが可能



## イオン液体液相カラム

# イオン液体液相カラム

## GC カラムの極性スケール

ルーイジ教授の提案手順でカラム極性順位を決定  
Prof. Luigi Mondello (University of Messina, Italy)

- 各カラムにおける5種類の探索標準物質のMcReynolds係数\*を測定
- 5種類のMcReynolds係数の合計を極性値(P)
- SLB-IL100を極性番号(P.N.)を100としてその他のカラム極性番号を決定

McReynolds 係数:

最も無極性のスクアランと各液相カラムの保持指標値の差

$$\Delta I = I - I_{\text{standard}}$$

To learn more about McReynolds Constants, consult Bulletin 880, "The Retention Index System in Gas Chromatography: McReynolds Constants" (T194880 AYQ).

# イオン液体液相カラム

## 実験値より決定した極性番号

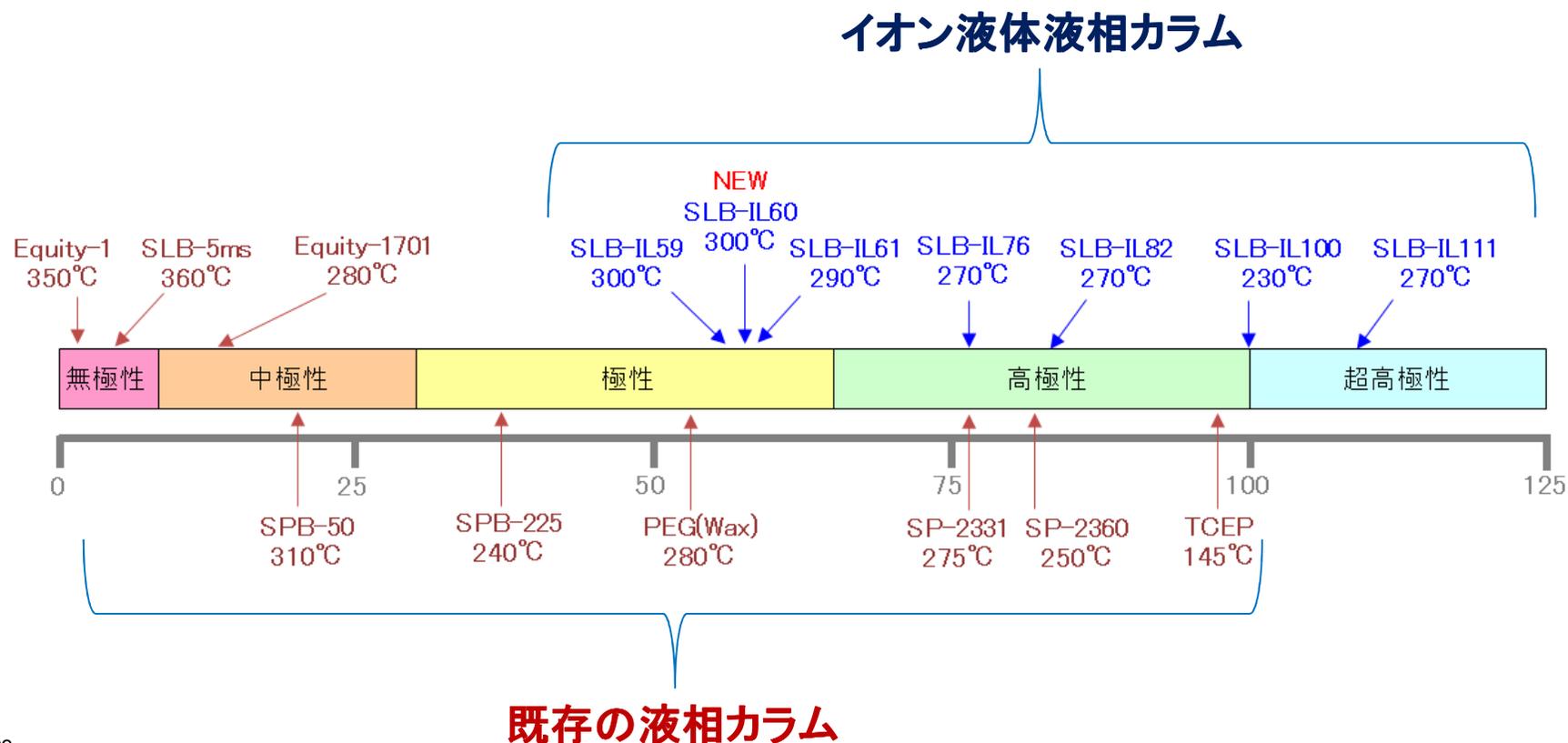
Column	McReynolds Constants					P	P.N.
	Benzene	n-Butanol	2-Pentanone	Nitropropane	Pyridine		
SPB-Octyl	17	-20	6	19	6	28	1
Equity-1	11	10	33	60	16	130	3
SLB-5ms	33	30	55	91	43	252	6
SPB-20	76	79	104	167	109	535	12
Equity-1701	82	131	150	233	136	732	16
SPB-35	175	113	151	225	175	839	19
SPB-50	154	134	176	266	218	948	21
SPB-225	233	342	342	501	375	1793	40
PAG	276	459	320	508	428	1991	45
SUPELCOWAX 10	334	509	375	601	505	2324	52
SLB-IL59	338	505	549	649	583	2624	59
SLB-IL60	362	492	525	679	564	2622	59
SLB-IL61	371	551	516	624	648	2710	61
SP-2330	469	663	608	859	712	3311	75
SLB-IL76	456	690	643	845	745	3379	76
SP-2331	495	674	622	856	735	3382	76
SP-2560	510	724	652	913	773	3572	81
SLB-IL82	532	676	701	921	808	3638	82
TCEP	622	871	772	1072	957	4294	97
SLB-IL100	602	853	884	1017	1081	4437	100
SLB-IL111	766	930	957	1192	1093	4938	111

P (Polarity) = sum of the first 5 McReynolds Constants.

P.N. (Polarity Number) = Polarity (P) normalized to SLB-IL100 (set at 100).

# イオン液体液相カラム 高い極性と耐熱性

従来に無い、超高極性領域のカラムや高耐熱・耐久性カラム



## イオン液体液相カラム 種類と特長

**SLB-IL59** 使用温度範囲; 室温～300°C  
ポリエチレングリコール(PEG, WAX, Max260°C)と同等な極性や選択性を持つように開発

**SLB-IL60** 使用温度範囲; 室温～300°C  
SLB-IL59で苦手なアルコール、アミン、多感芳香族のピーク形状が改善

**SLB-IL61** 使用温度範囲; 40～290°C

**SLB-IL76** 使用温度範囲; 室温～270°C  
SP-2331(80%ビスシアノプロピル/20%シアノプロピルフェニル)と同等な極性

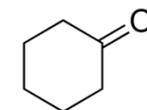
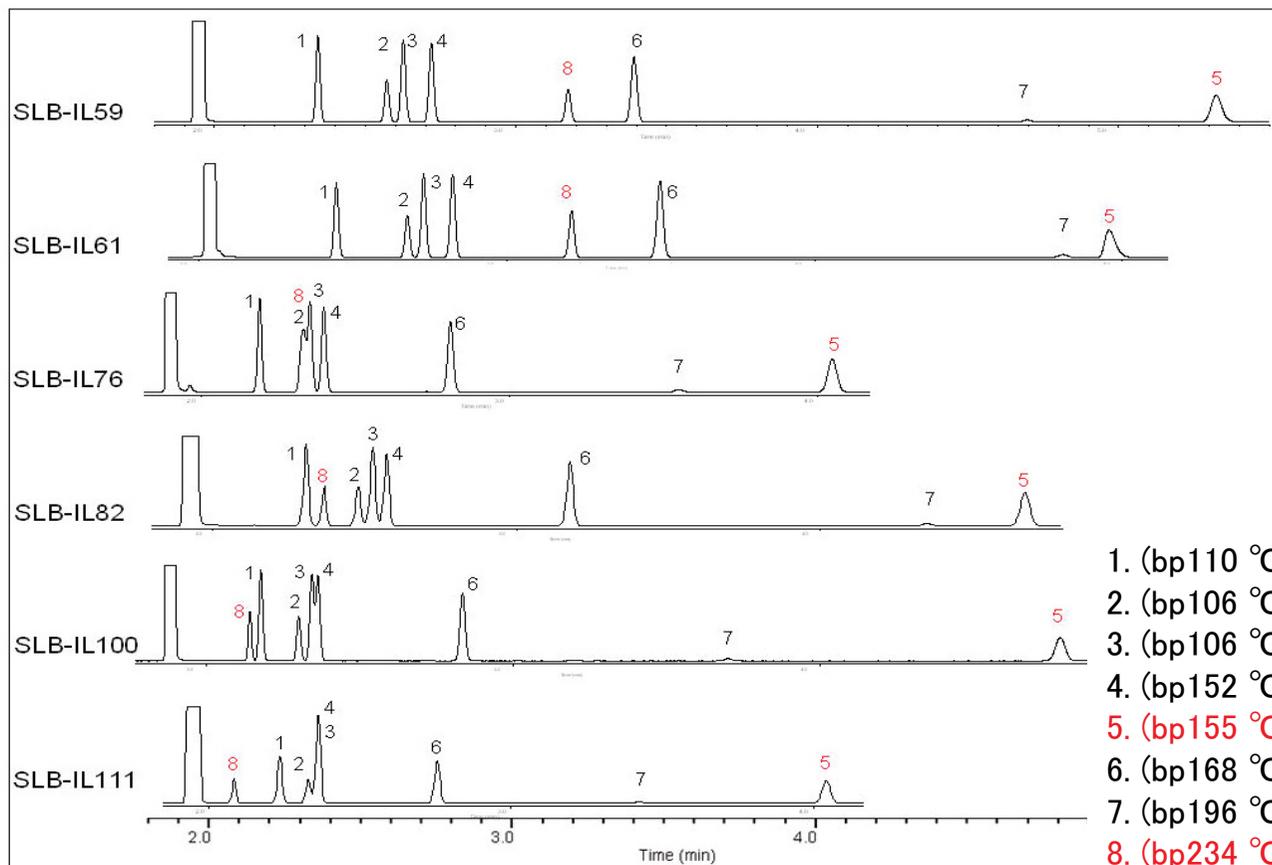
**SLB-IL82** 使用温度範囲; 50～270°C  
SP-2560(100%ビスシアノプロピル, Max 250°C)と同等な極性

**SLB-IL100** 使用温度範囲; 室温～230°C  
2008年に発売した最初のイオン液体液相カラム  
本カラムの極性を100として他のカラムの極性番号を決定

**SLB-IL111** 使用温度範囲; 50～270°C  
現在発売の中で最も極性の高いイオン液体液相カラム

# イオン液体液相カラム

## 各イオン液体液相カラムの比較



5.シクロヘキサノン

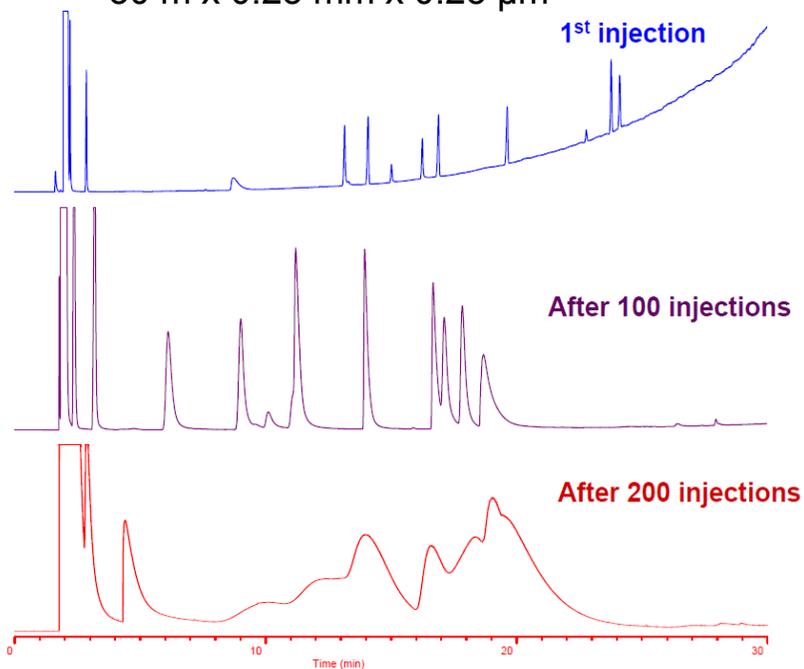
1. (bp110 °C) トルエン
2. (bp106 °C) エチルベンゼン
3. (bp106 °C) p-キシレン
4. (bp152 °C) イソプロピルベンゼン
5. (bp155 °C) シクロヘキサノン
6. (bp168 °C) 1,2,4-トリメチルベンゼン
7. (bp196 °C) 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン
8. (bp234 °C) n-テトラデカン (C13)

# イオン液体液相カラム

## 既存カラムとの比較(空気をキャリアガスに用いた耐久性試験)

### Carbowax

30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$



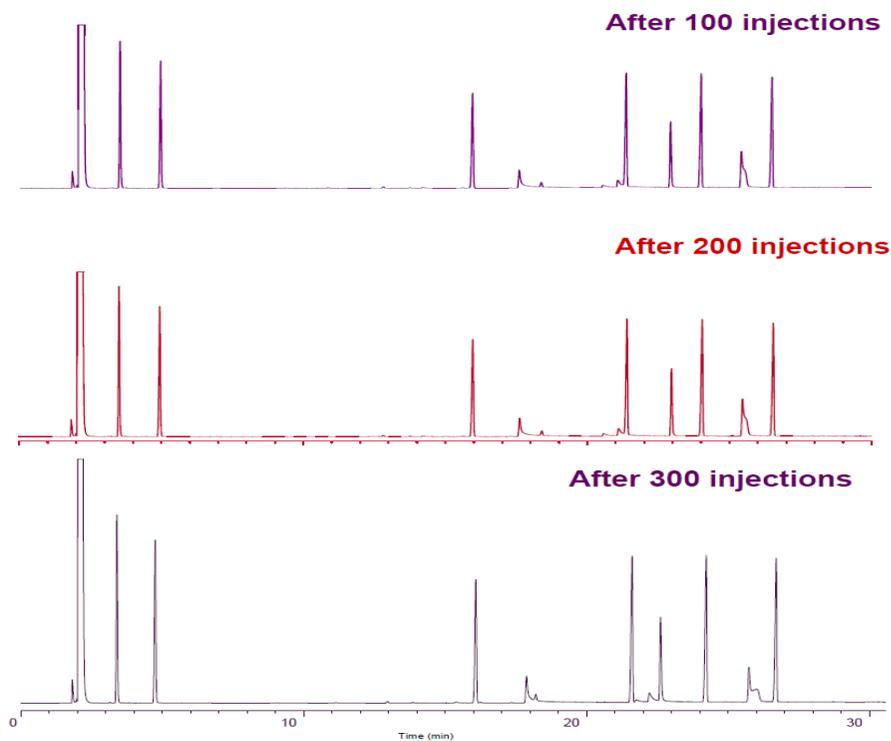
Oven:

- programmed test mix: 50 °C(2 min.) to 200 °C(15 min.) at 4 °C/min.
- inj.: 250 °C
- det.: 250 °C
- split: 50:1
- injection: 1  $\mu\text{L}$
- air: constant air pressure 16 psi

25

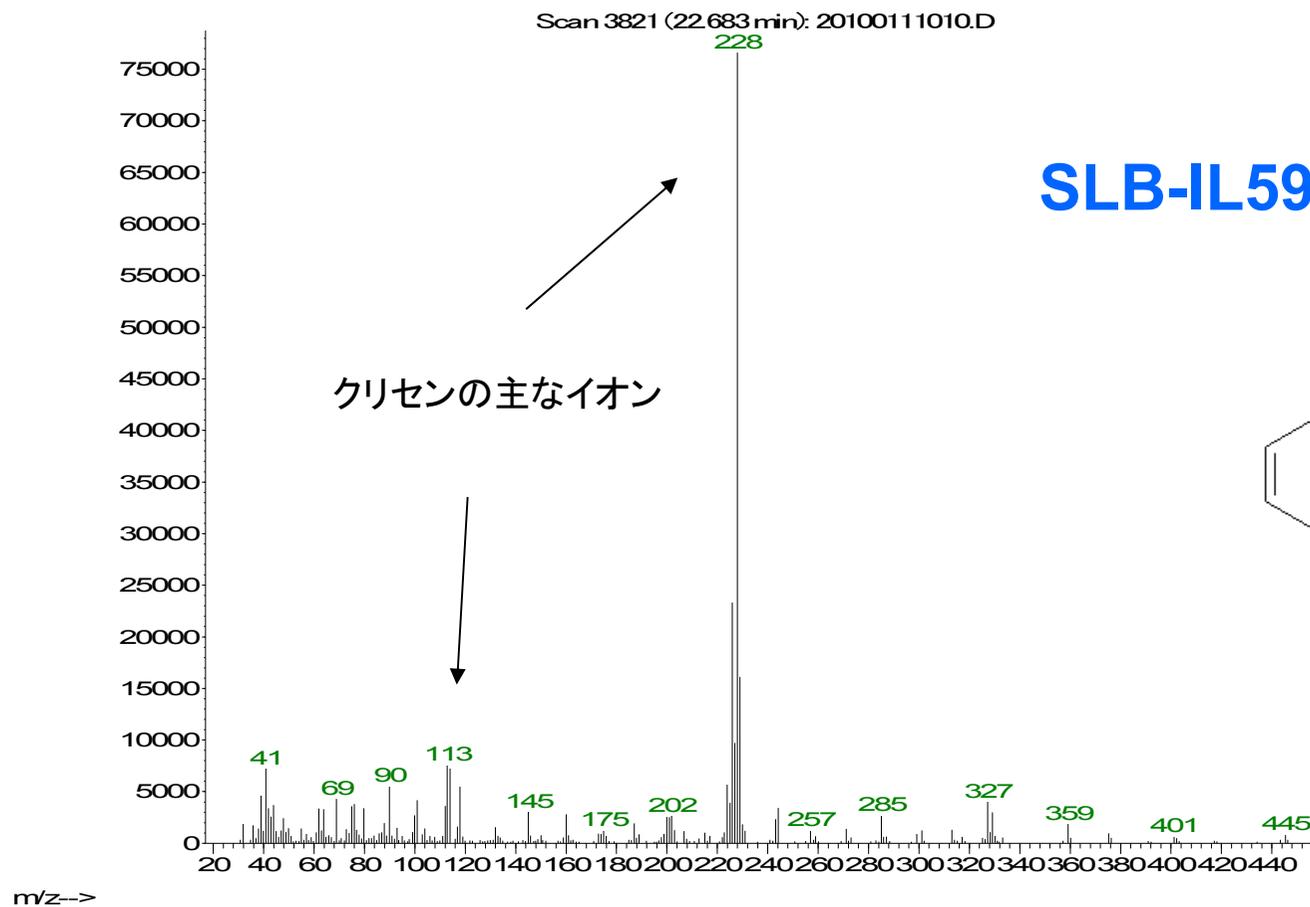
### SLB-IL59

30 m x 0.25 mm x 0.20  $\mu\text{m}$



# イオン液体液相カラム 既存カラムとのブリード比較

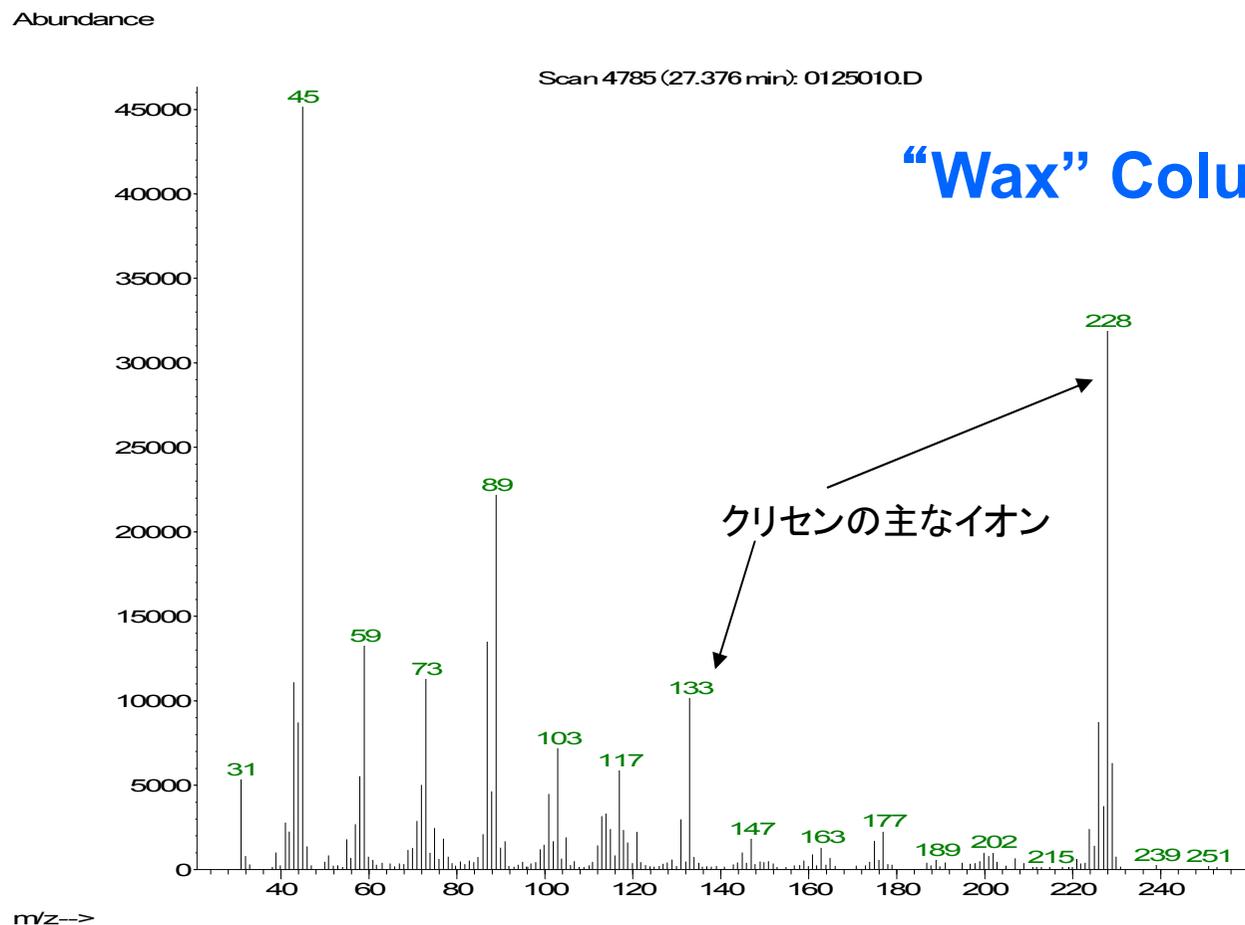
Abundance



Mass Spectrum of Chrysene, 5 ng on-column

# イオン液体液相カラム 既存カラムとのブリード比較

“Wax” Column, 250 ° C

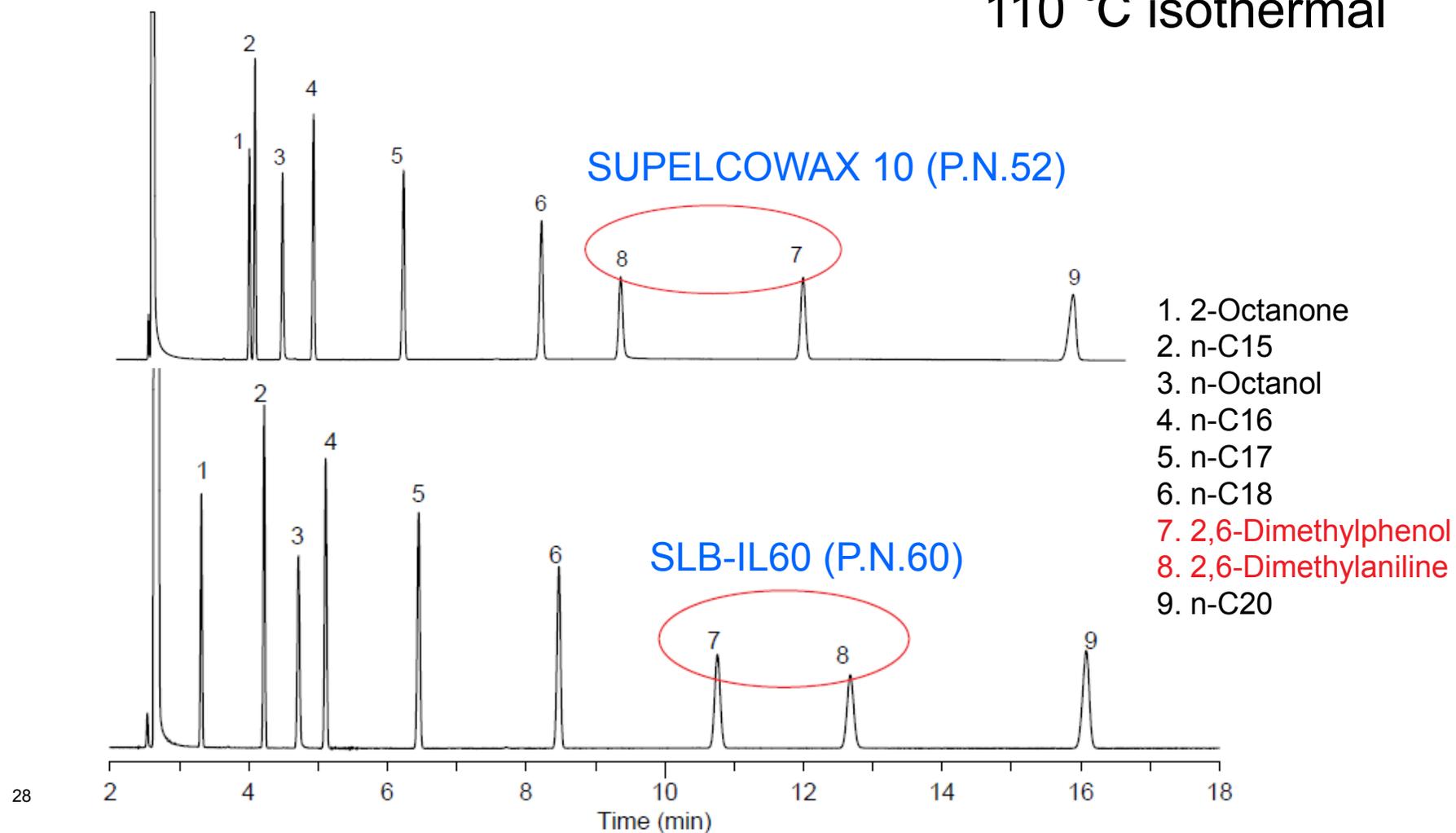


Mass Spectrum of Chrysene, 5 ng on-column

# イオン液体液相カラム 既存カラムとの溶出比較



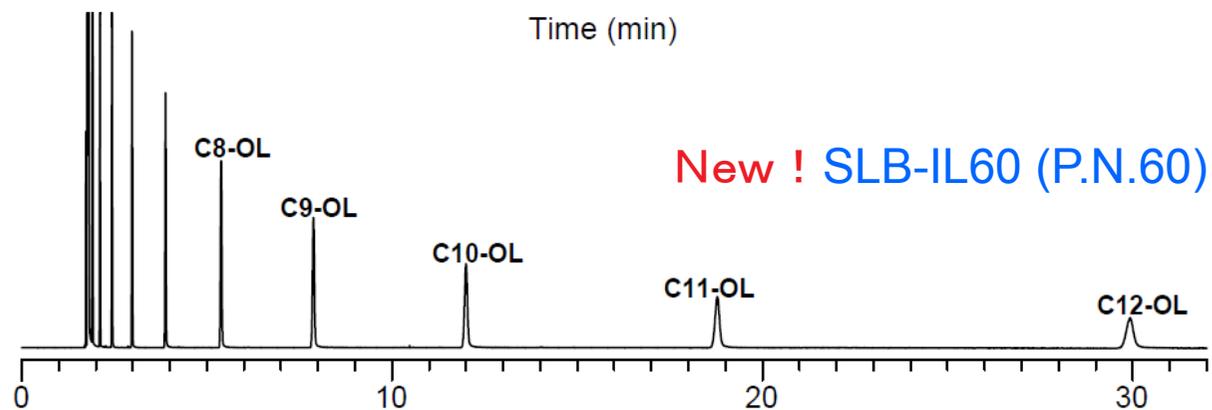
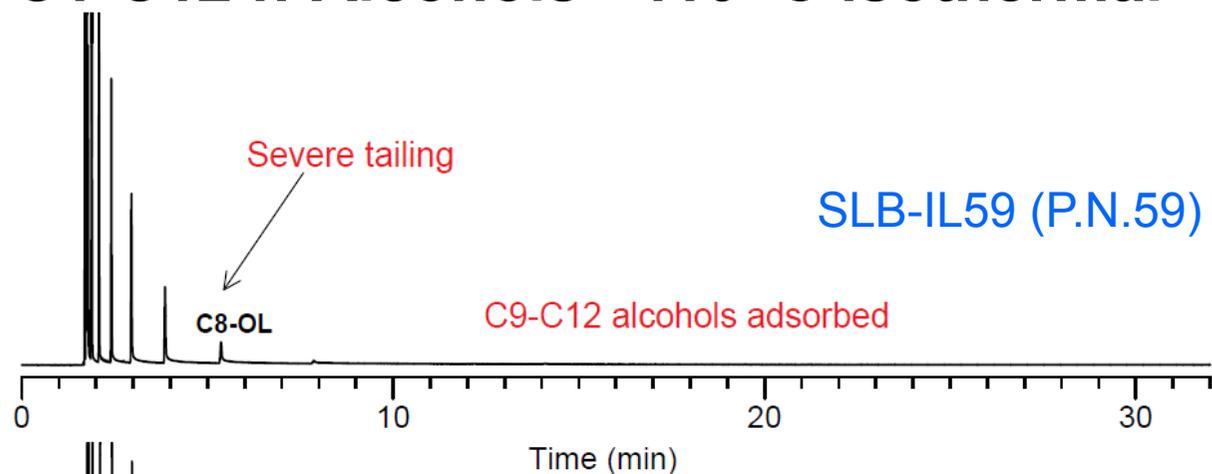
110 °C isothermal



# イオン液体液相カラム

## イオン液体同等極性の溶出比較

### C1-C12 n-Alcohols - 110 °C isothermal

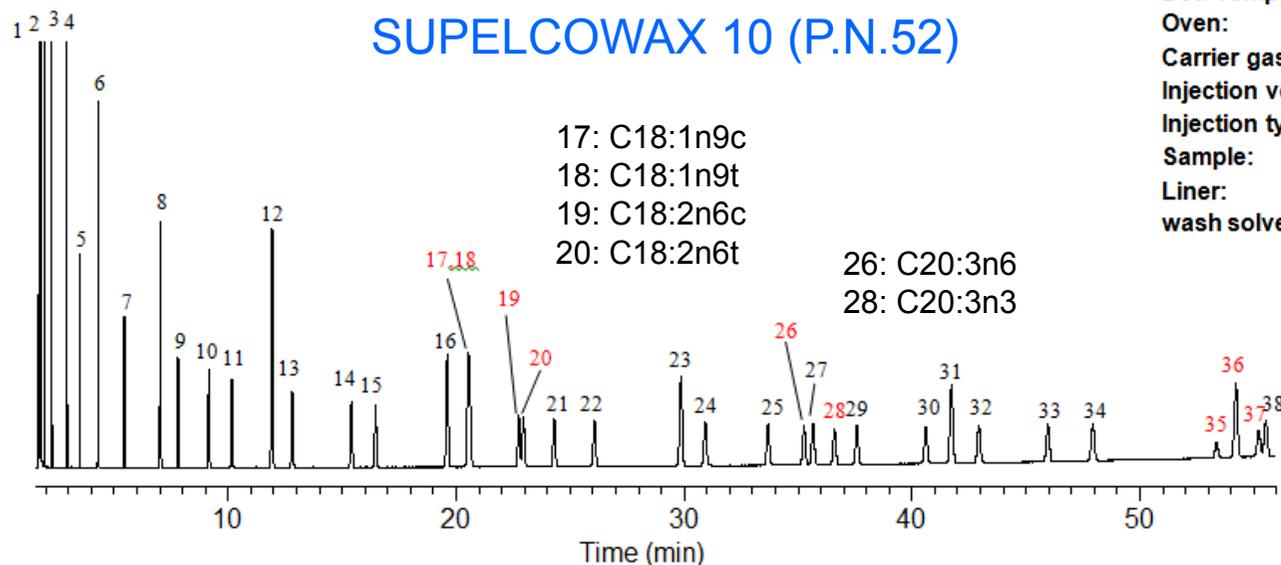


SLB-IL60はアルコール、アミン、カルボン酸等のピーク形状が良好

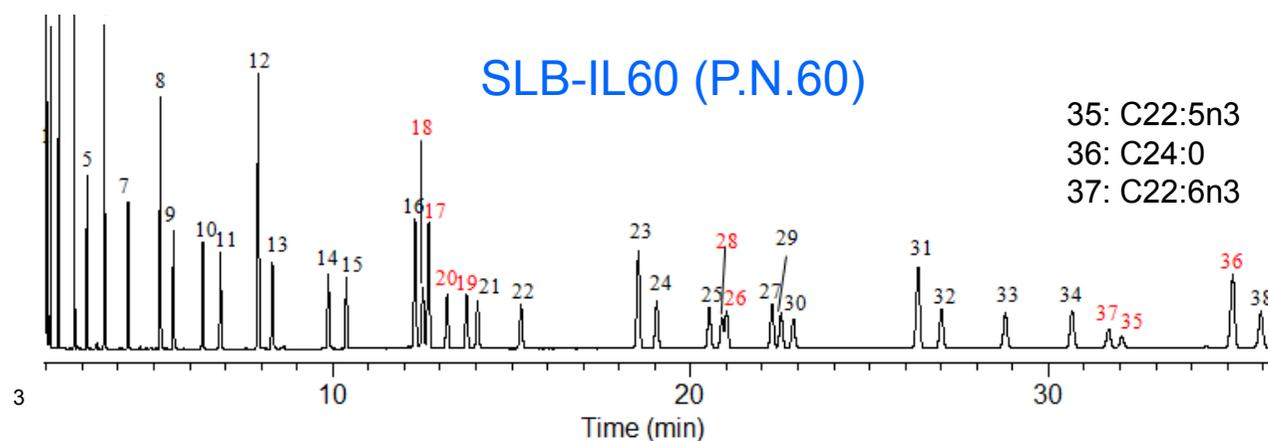
# イオン液体液相カラム

## 既存カラムとの溶出比較

**Instrument:** GC-FID  
**Inj. Temp.:** 250 °C  
**Det. Temp.:** 260°C  
**Oven:** 170 °C, 1 °C/min. to 225°C  
**Carrier gas:** helium, 1.2 mL/min constant flow (EPC)  
**Injection volume:** 1 µL, 100:1 split  
**Injection type:** auto  
**Sample:** 37-Component FAME Mix + C22:5n3  
**Liner:** 4 mm ID focus liner  
**wash solvent:** Methylene chloride

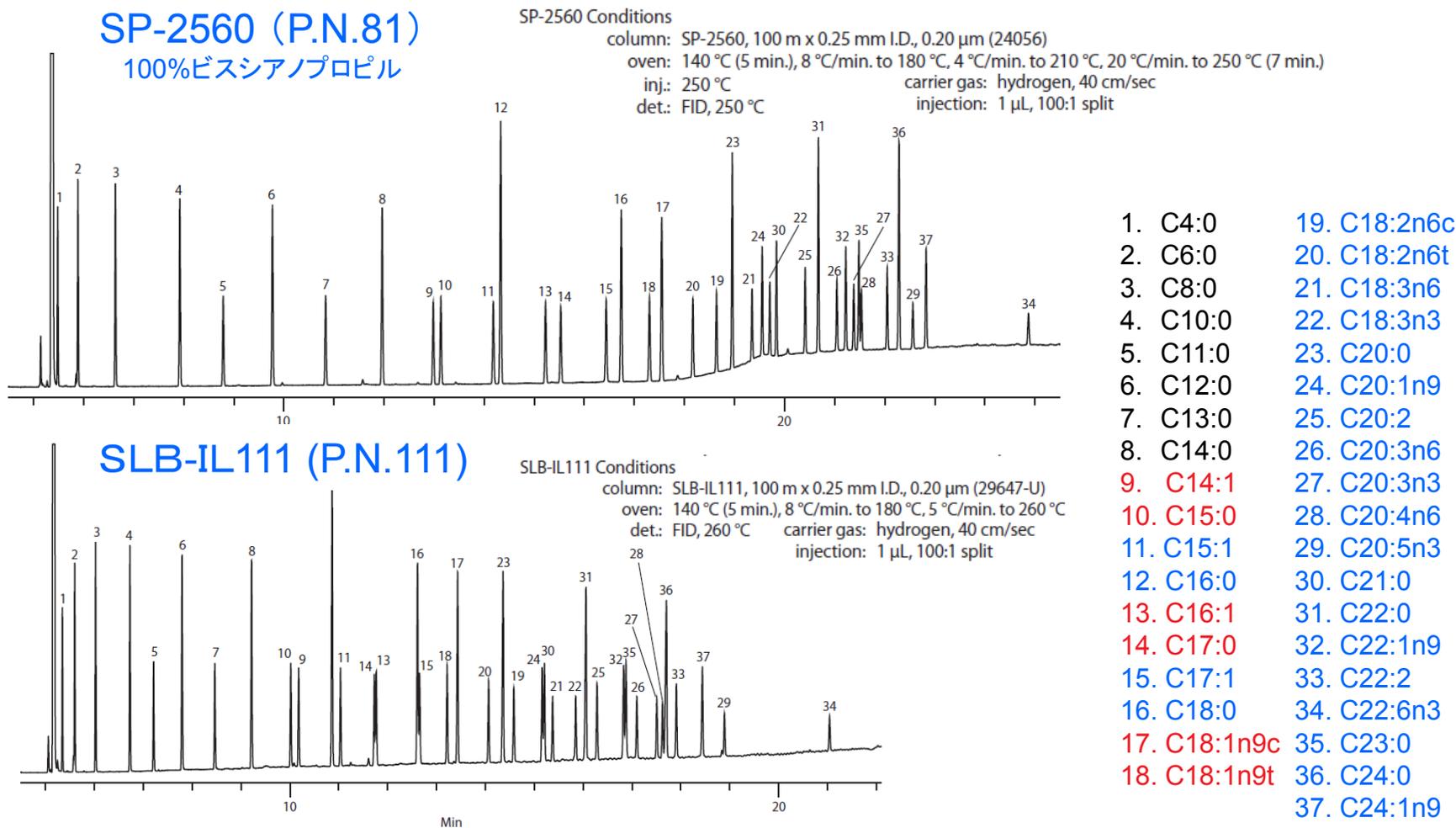


- |              |                     |
|--------------|---------------------|
| 1. C4:0      | 20. C18:2n6t        |
| 2. C6:0      | 21. C18:3n6         |
| 3. C8:0      | 22. C18:3n3         |
| 4. C10:0     | 23. C20:0           |
| 5. C11:0     | 24. C20:1n9         |
| 6. C12:0     | 25. C20:2           |
| 7. C13:0     | 26. C20:3n6         |
| 8. C14:0     | 27. C21:0           |
| 9. C14:1     | 28. C20:3n3         |
| 10. C15:0    | 29. C20:4n6         |
| 11. C15:1    | 30. C20:5n3         |
| 12. C16:0    | 31. C22:0           |
| 13. C16:1    | 32. C22:1n9         |
| 14. C17:0    | 33. C22:2           |
| 15. C17:1    | 34. C23:0           |
| 16. C18:0    | 35. C22:5n3 (added) |
| 17. C18:1n9c | 36. C24:0           |
| 18. C18:1n9t | 37. C22:6n3         |
| 19. C18:2n6c | 38. C24:1n9         |



# イオン液体液相カラム

## 既存カラムとの溶出比較

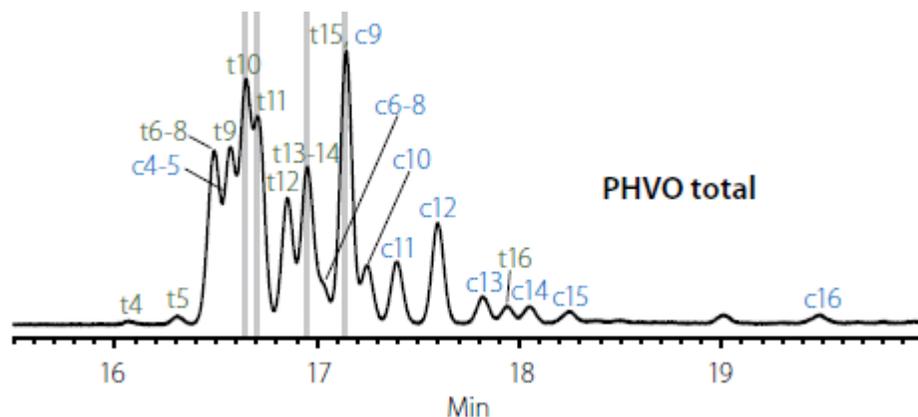


31

# イオン液体液相カラム 既存カラムとの溶出比較



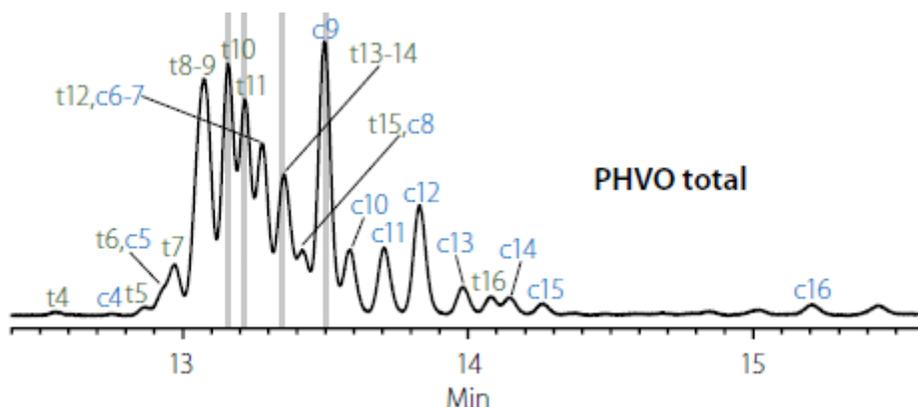
SP-2560 (P.N.81)  
100%ビスシアノプロピル



Partially Hydrogenated Vegetable Oil (PHVO)

column: SP-2560, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20  $\mu$ m (24056)  
oven: 180 °C isothermal  
inj.: 250 °C  
det.: FID, 250 °C  
carrier gas: hydrogen, 1 mL/min.  
injection: 1  $\mu$ L, 100:1 split  
liner: 4 mm I.D., split liner with cup (2051001)

SLB-IL111 (P.N.111)



column: SLB-IL111, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20  $\mu$ m (29647-U)  
oven: 168 °C isothermal  
inj.: 250 °C  
det.: FID, 250 °C  
carrier gas: hydrogen, 1 mL/min.  
injection: 1  $\mu$ L, 100:1 split  
liner: 4 mm I.D., split liner with cup (2051001)

## まとめ

### イオン液体液相カラムについて

- これまでに無い“超高極性カラム”の設計が可能
- 従来の中極性や高極性のカラムと“同等極性カラム”の設計が可能
- 従来のカラムより高温で利用可能
- イオン液体は揮発性が低いため、カラムブリードが少ない
- 水、酸素による劣化の影響が少なく耐久性が良い
- シロキサン系液相由来 ( $m/z$  207,  $m/z$  281) のイオンブリードがほとんど無い
- ”極めて高極性”のユニークな選択性でのためGC × GCの応用期待

## To Learn More...

製品リスト; 展示ブースまたはホームページよりご確認ください。

参考文献; 以下のホームページに掲載しております。

イオン液体液相GCカラムのWebページアドレス

[sigma-aldrich.com/il-gc](http://sigma-aldrich.com/il-gc)

[sigmaaldrich.com/japan/analytical-chromatography/gas-chromatography/ionic-liquid-columns.html](http://sigmaaldrich.com/japan/analytical-chromatography/gas-chromatography/ionic-liquid-columns.html)

### 連絡先

- 電話番号: 03-5796-7440
- Fax: 03-5976-7355
- Email: [sialjpsp@sial.com](mailto:sialjpsp@sial.com)

Thank You

