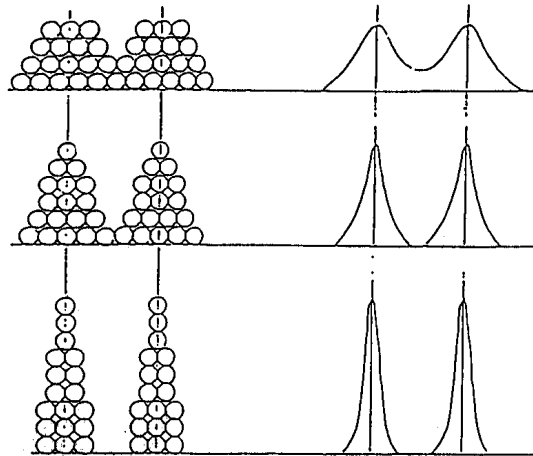
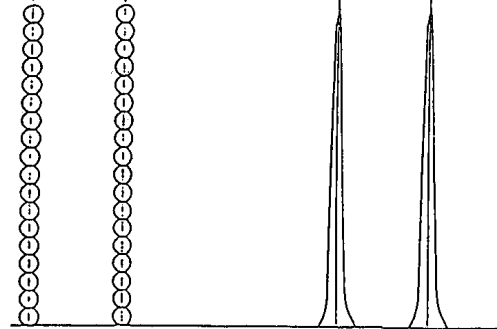


# 分離について

パックドカラム



キャピラリカラム



分離が良くなると . . .

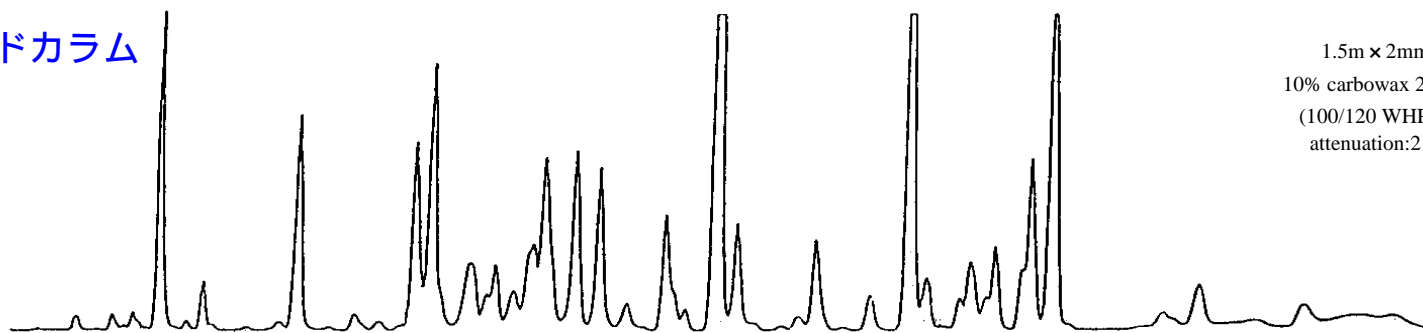
- 1 . 定性が良くなる
- 2 . 分析時間の短縮
- 3 . 感度の増大

# キャピラリとパックスドカラムの比較

## 香料の分析例

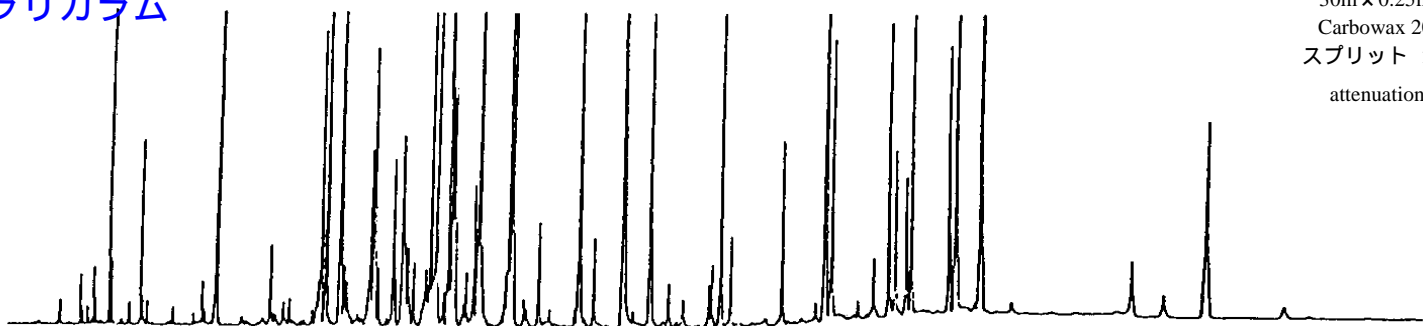
(80 ~ 4 / min ~ 200 昇温分析)

パックスドカラム



1.5m × 2mm  
10% carbowax 20M  
(100/120 WHP)  
attenuation: 2<sup>10</sup>

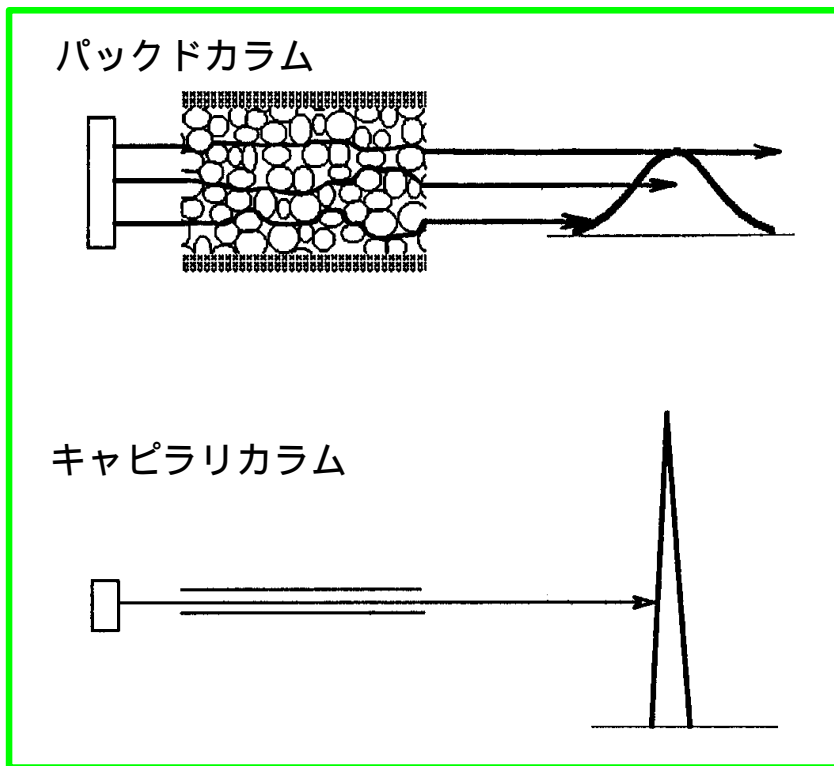
キャピラリカラム



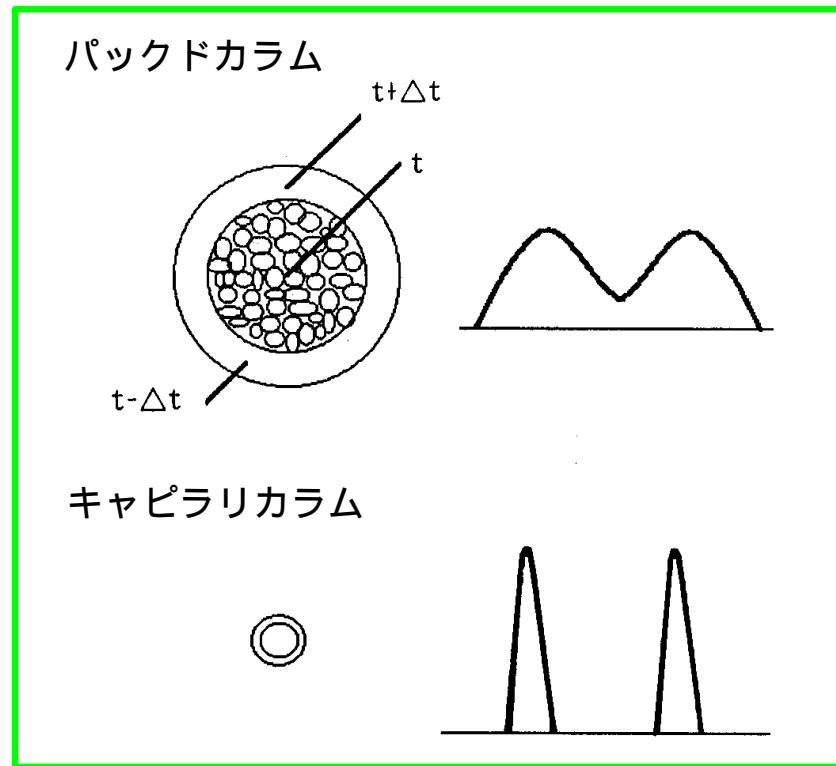
30m × 0.25mm  
Carbowax 20M  
スプリット 200:1  
attenuation: 2<sup>4</sup>

# 拡散について

## 多流路拡散



## 温度分布による拡散



# 分離の理論

分配型カラムの分離についてモデルで考えてみます。

気相  
(移動相)

$C_M, M_M, V_M$

液相  
(固定相)

$C_S, M_S, V_S$

C: 溶質の濃度

M: 溶質の量

V: 体積

ここで分配係数Kは次のように表されます

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

$$= \frac{M_S / V_S}{M_M / V_M} = \frac{M_S}{M_M} \times \frac{V_M}{V_S}$$

$$= k \times$$

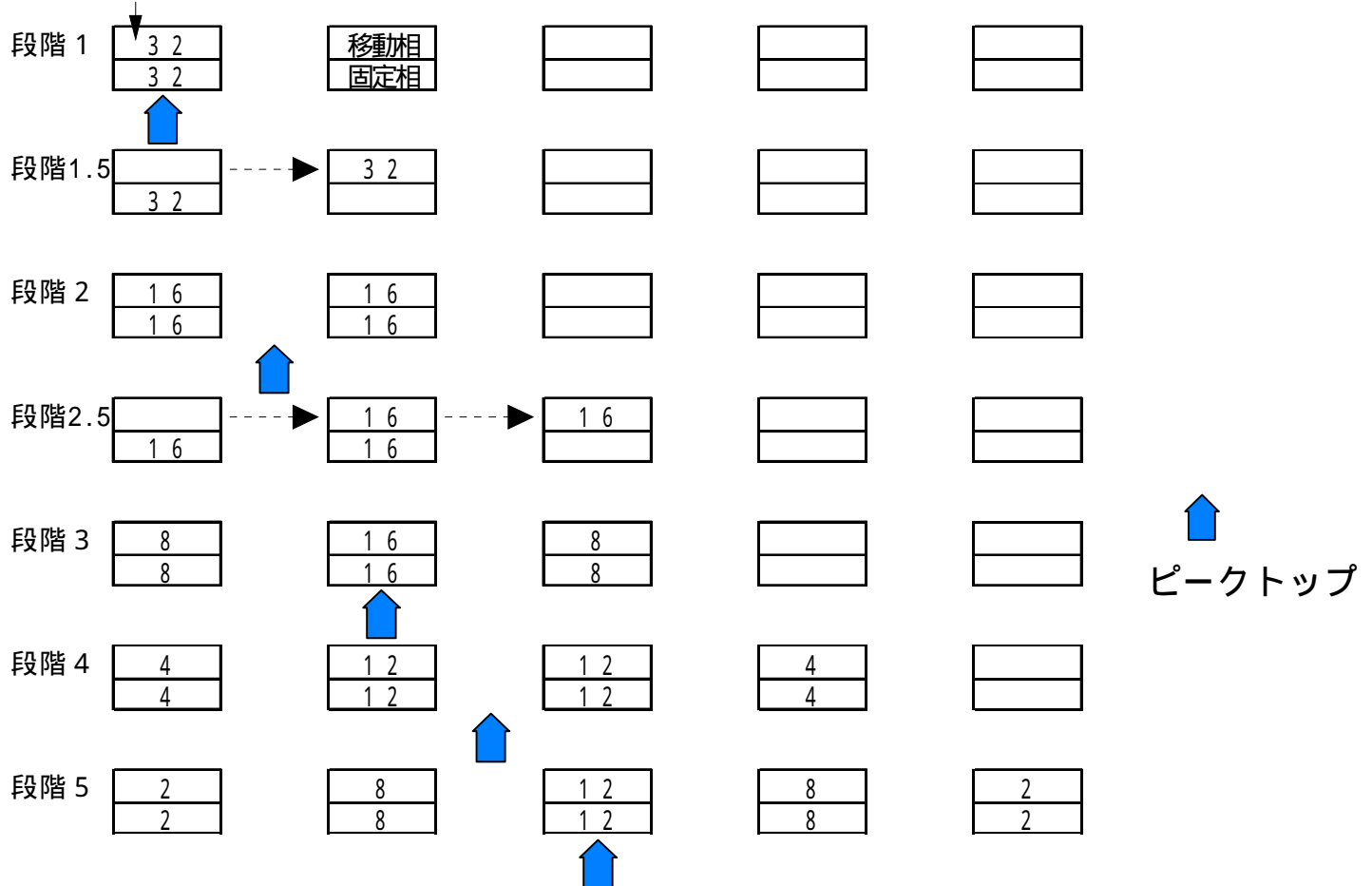
分配比

相比

Kは成分によって異なり、温度に対して定まった値をとる

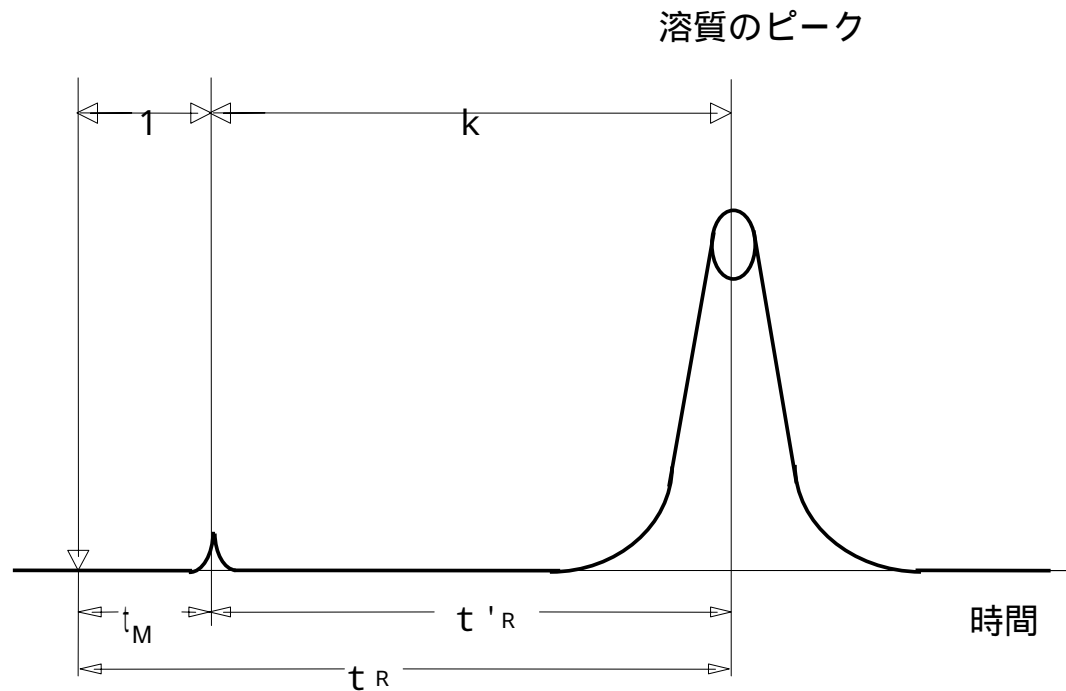
# 分配のモデル（不連続）

64  $\mu$ g を注入したとすると  $k = 1$  の場合



# 保持時間と分配比 $k$

試料成分が固定相に存在する時間である、補正済み保持時間 $t'_R$ と $t_M$ との比は、分配比と同じ値となるため、クロマトグラムから各成分の分配比を求めることができる



# 保持時間と k の関係式

上記の保持時間と k との関係は以下のように導かれます

線速度（キャリアーガスの流速）を  $u$   
カラム長を  $L$  とすると

$$L = \bar{u} \times t_M$$

$$L = \bar{u} \times \frac{M_M}{M_M + M_S} \times t_R$$

$$\left( \frac{M_M / M_M}{M_M / M_M + M_S / M_M} = \frac{1}{1 + k} \right)$$

$$L = \bar{u} \times \frac{1}{1 + k} \times t_R$$

$$t_R = \frac{L}{\bar{u}} (1 + k)$$

$$1 + k = \frac{t_R}{t_M} \quad k = \frac{t'_R}{t_M}$$

# 保持時間のコントロール

以上の原理を利用すれば、ピークの保持時間（リテンションタイム）をある程度変更することが可能

$$t_R = \frac{L}{u}(1 + k)$$

保持時間を短くするには（ピークを早く出すには）

カラム長：Lを短くする

線速度：uを大きくする（カラム流量を増やす）

相比： を大きくする（カラムを太く、膜厚を薄く）

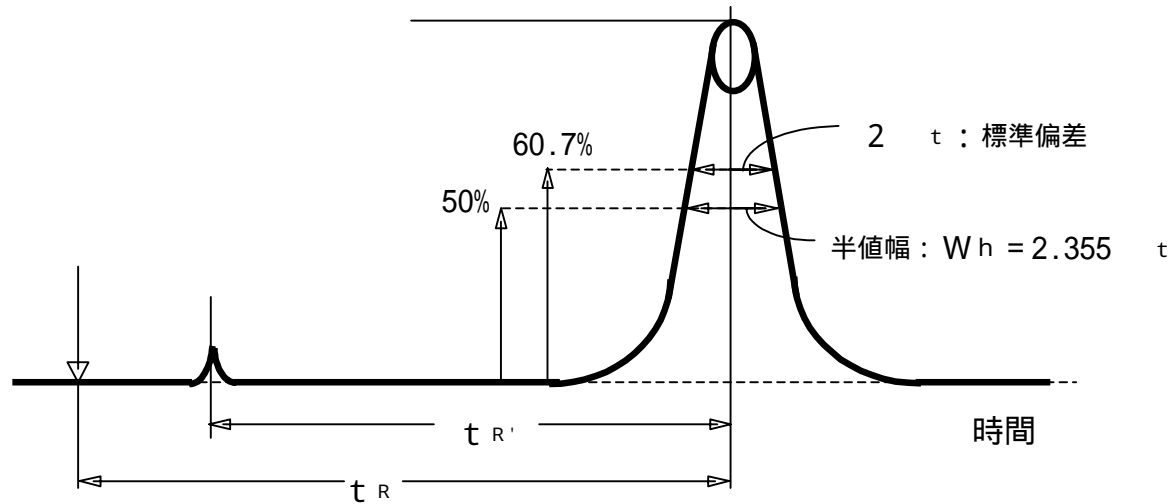
カラム温度を上げ、分配比：kを小さくする

カラムの極性を変える



# カラムの効率

カラムの分離効率を数値化したものが理論段数です



理論段数  $N$

$$N = \left( \frac{t_R}{t} \right)^2$$

理論段数が多いほどカラムの効率はよいことになります

(  $t_R$  のかわりに  $t_{R'}$  を用いた場合は実効理論段数:  $N_{eff}$  とよびます )

# 理論段高さ $h$ ( H E T P )

カラム効率は、理論段高さ  $h$  ( H E T P ) で表すこともできます。これは、理論段一段に相当するカラムの長さで表すもので、通常  $\text{mm}$  単位で表す。

簡単に言えばカラム  $1 \text{ m}$  あたりの理論段数の逆数をとったものです。ですから理論段数とは逆に、値が小さいほどカラムの分離効率はよいことになります。

$$H = \frac{L}{N}$$

(  $N$  のかわりに  $N_{\text{eff}}$  を用いた場合は実効理論段高さ:  $H_{\text{eff}}$  と呼びます )

# 理論段高さ (Van Deemter の式)

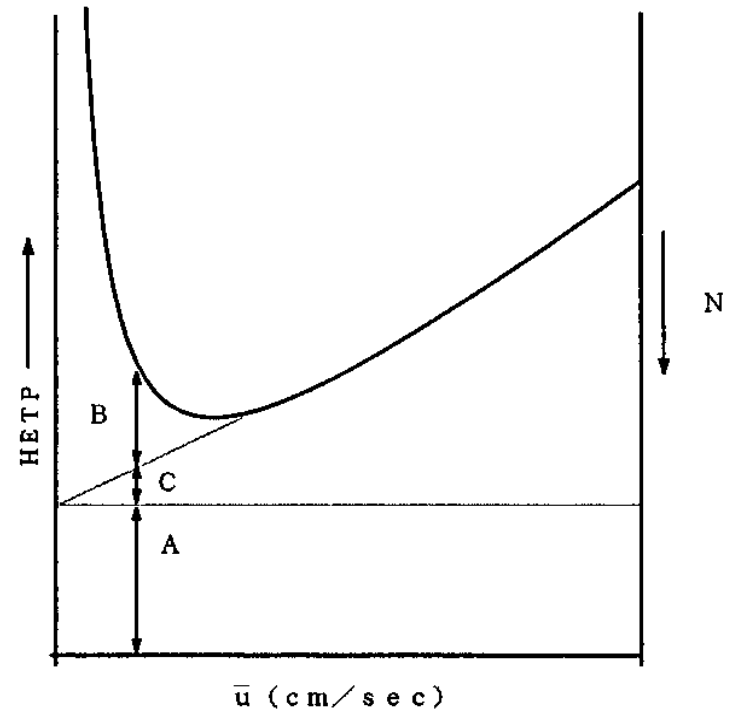
$$H (\text{HETP}) = A + \frac{B}{u} + C u$$

A : 多流路拡散

B : 分子拡散

C : 液相 / 気相での物質移動の非平衡拡散

$\bar{u}$  : キャリアガス平均流速

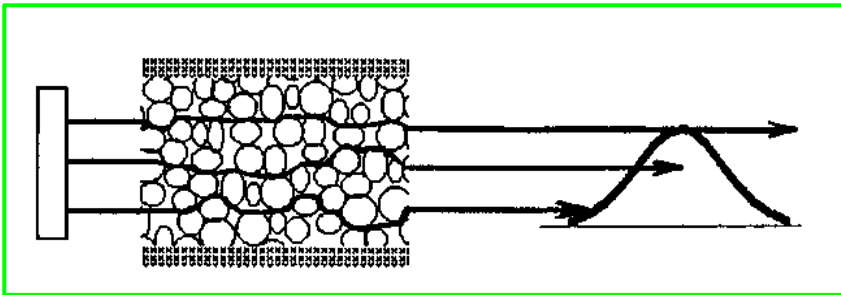


# 理論段高さ (Van Deemter の式 : A, B 項)

## A : 多流路拡散

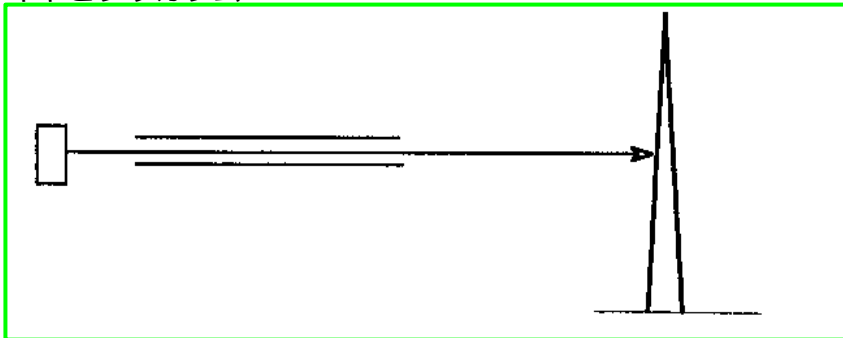
パッキングカラム

均一で小さな粒径にすることによりAを小さくできる



キャピラリカラム

A = 0

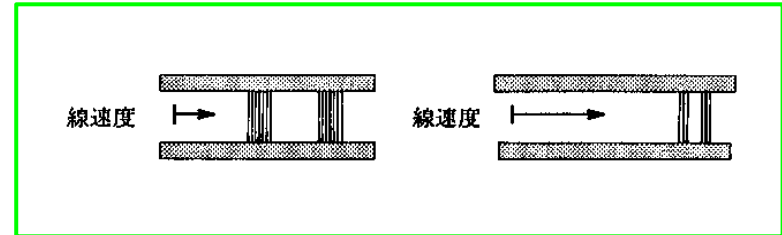


## B : 分子拡散

流れる方向の分子拡散

$$B = 2 D g$$

D g : キャリアガスに対する試料成分の拡散係数

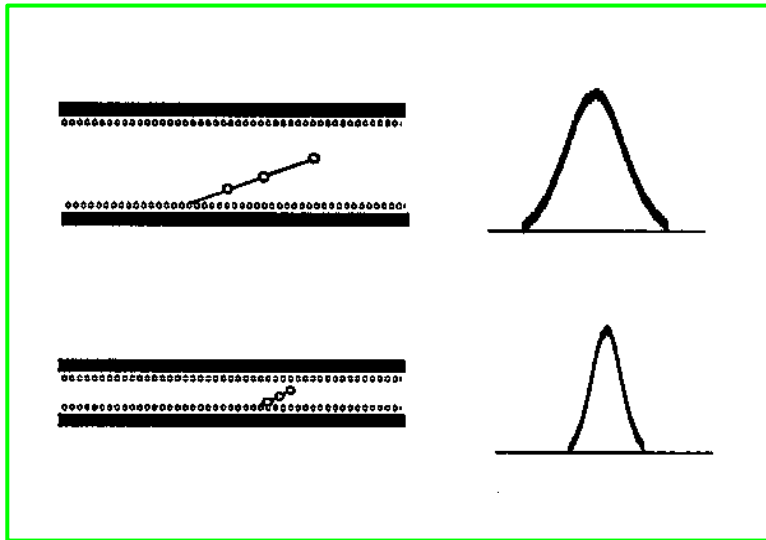


# 理論段高さ (Van Deemter の式 : C 項)

## C : 非平衡拡散

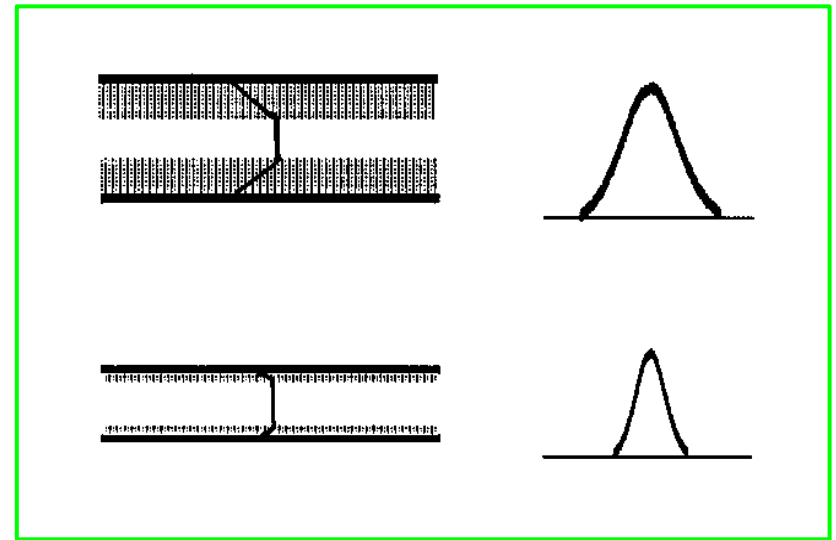
C<sub>g</sub> : 気相での物質移動の非平衡拡散

気相に存在する時のみ移動する。  
中心付近に長い時間存在する分子は  
先に移動する。

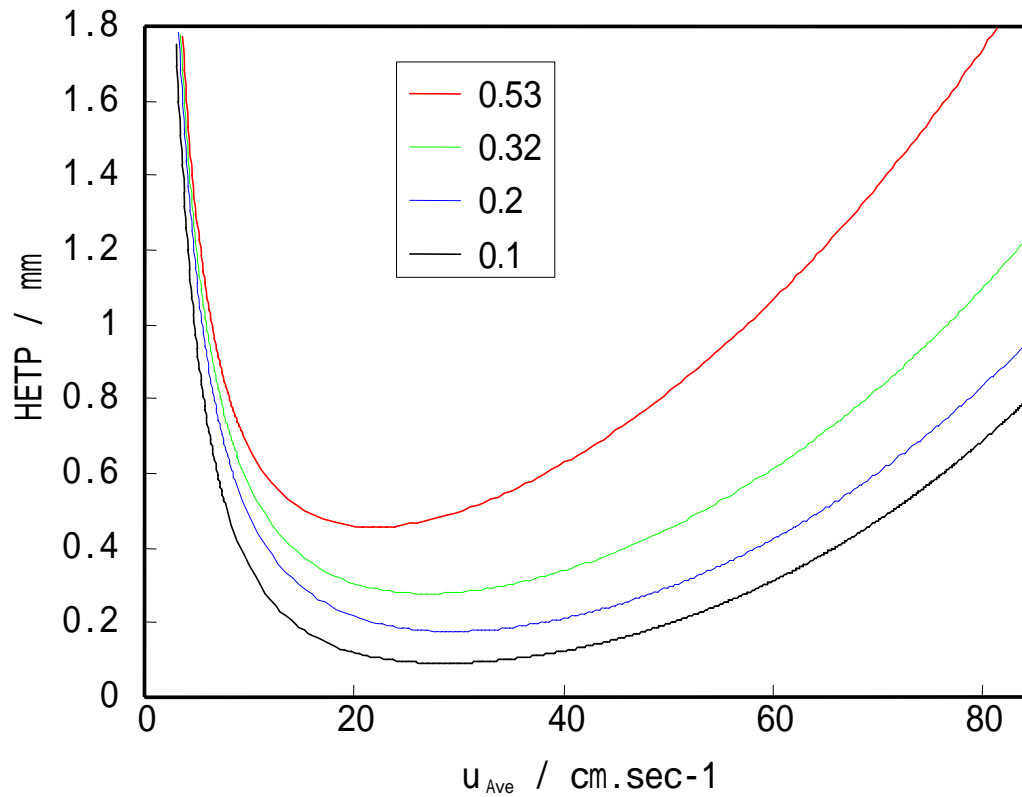


C<sub>l</sub> : 液相での物質移動の非平衡拡散

液相内の垂直方向の拡散時間分布  
による偏差



# カラムの内径とVan Deemterカーブ



# 理論段高さ (Van Deemter の式)

$$H (\text{HETP}) = A + \frac{B}{u} + (C_g + C_l) u$$

$$B = 2 D_g$$

$$C_g = \frac{r^2}{D_g} \times \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2}$$

$$C_l = \frac{d_f^2}{D_l} \times \frac{2k}{3(1+k)^2}$$

$D_g$ : キャリアガスに対する試料成分の拡散係数

$D_l$ : 液相に対する試料成分の拡散係数

$r$ : キャピラリカラム半径

$d_f$ : 液相膜厚

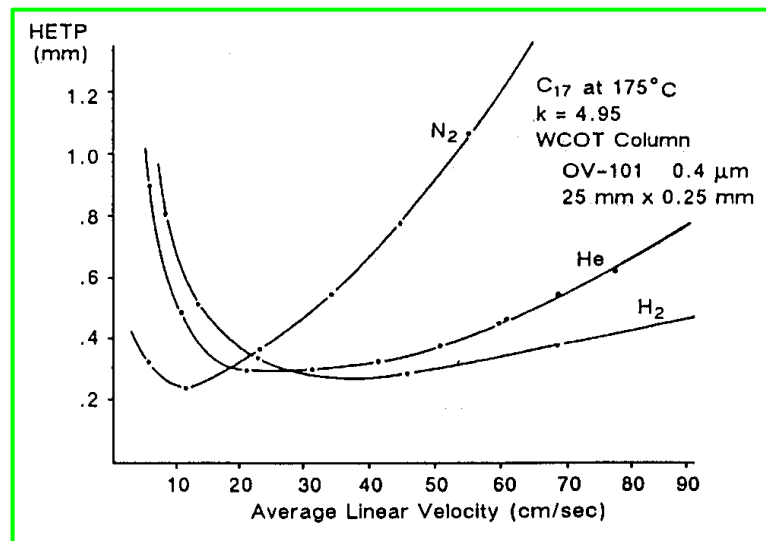
$k$ : 分配比 (液相中の溶質重量 / 気相中の溶質重量)

ヘリウムの  $D_g$ ,  $D_l$

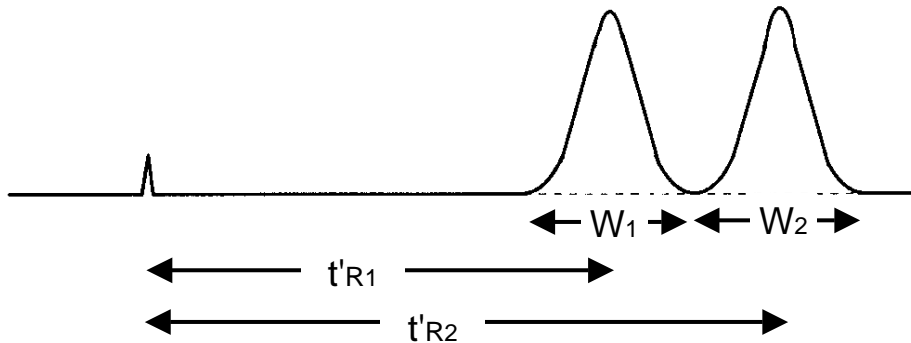
$$D_g = 3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_l = 9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

キャリアガスの種類 と Van Deemter カーブ



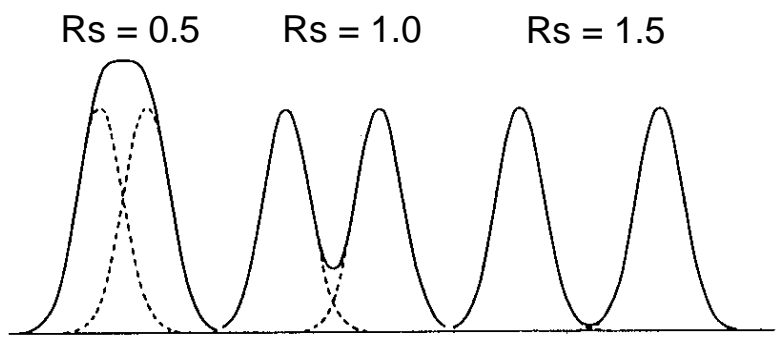
# 分離度 (Resolution)



$$R_s = \frac{t'_{R2} - t'_{R1}}{1/2 \cdot (W_1 + W_2)}$$

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{n_2} \cdot \frac{-1}{k_2 + 1}$$

$$(\text{相对保持値}) = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_{D2}}{K_{D1}}$$



$n_2$  : 後ろのピークの理論段数  
 $k_2$  : 後ろのピークの分配比



# 分離度の変更

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{n_2} \cdot \frac{-1}{k_2 + 1} \cdot \frac{k_2}{k_2 + 1}$$

## 1. nの変更

- ・ カラムの長さを変える
- ・ カラムの内径を変える

## 2. kの変更

- ・ 温度を変える
- ・ 膜厚を変える

$k_2$	$\frac{k_2}{k_2+1}$	Rsの増加
0.2	0.01	1
0.5	0.05	2
1	0.5	3
5	0.8	4.8
10	0.9	5.4

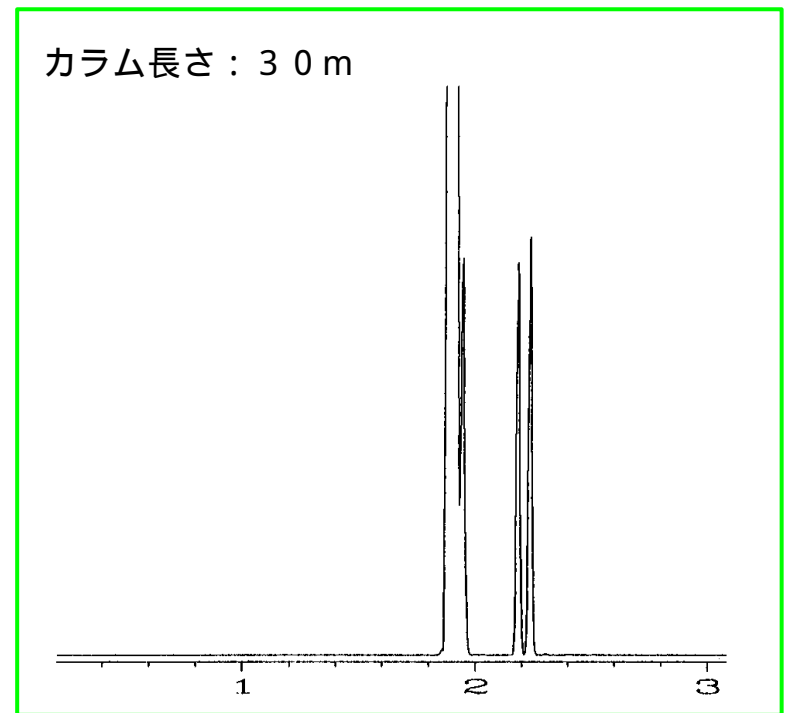
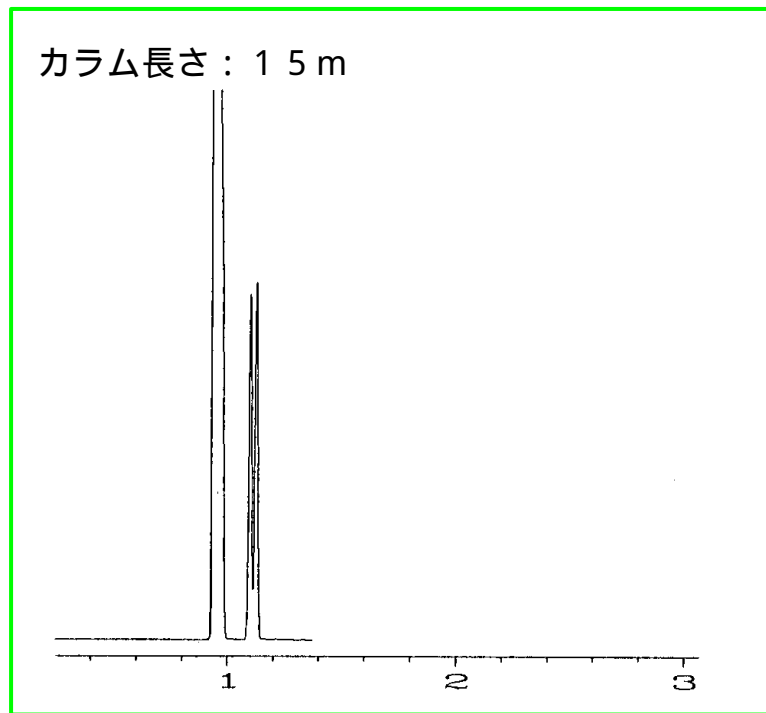
## 3. の変更

- ・ 温度を変える
- ・ カラムを変える (極性を変える)

	$\frac{-1}{k_2 + 1}$	Rsの増加
1.01	0.01	1
1.02	0.02	2
1.05	0.05	5
1.1	0.1	10

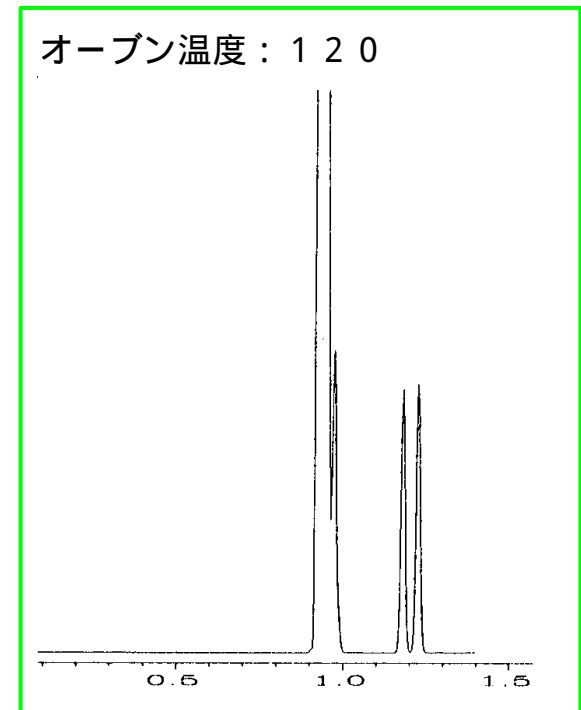
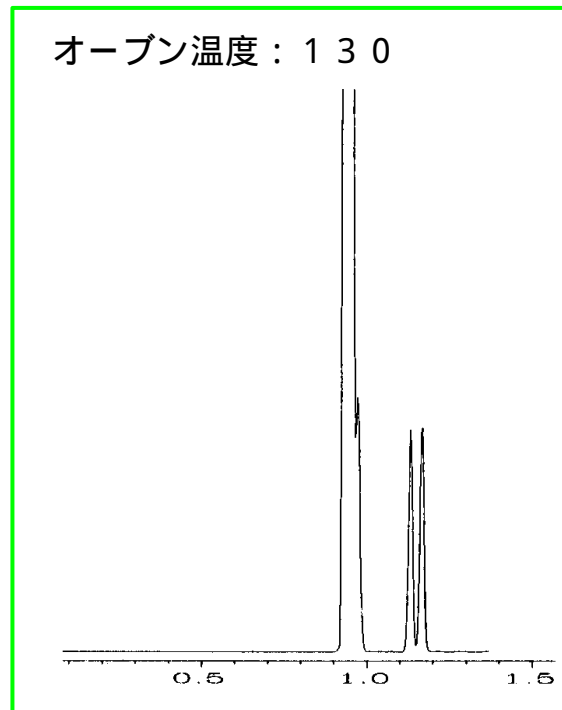
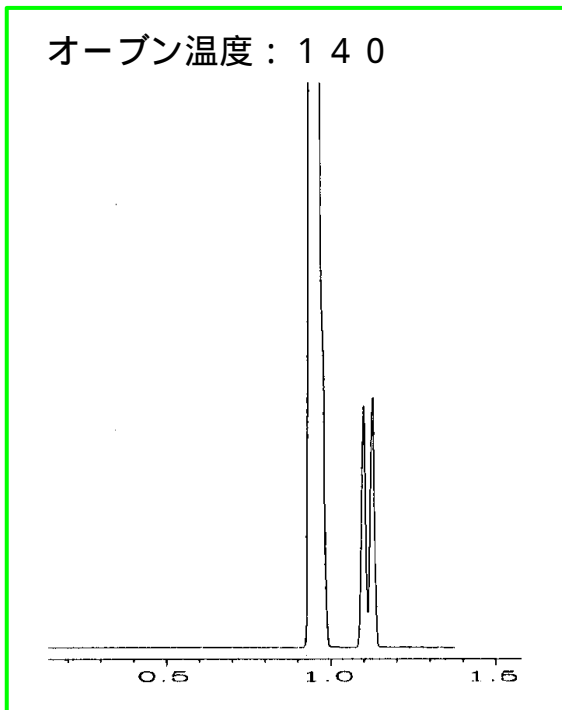
# 分離度の変更 < カラム長さ(n) >

サンプル : o,p-キシレン(ヘキサン溶媒)  
カラム : DB-1, 0.25 mm × 0.25 μm  
オープン温度: 140



# 分離度の変更 < 温度 (k) >

サンプル : o,p-キシレン (ヘキサン溶媒)  
カラム : DB-1, 0.25mm × 0.25 μm



# 分離度の変更 < 膜厚 ( k ) >

$$\text{分配比 (k)} = \frac{1}{r} K_D = \frac{2d f}{r} K_D$$

## 膜厚の違いによるクロマトグラムの比較

### 分析条件

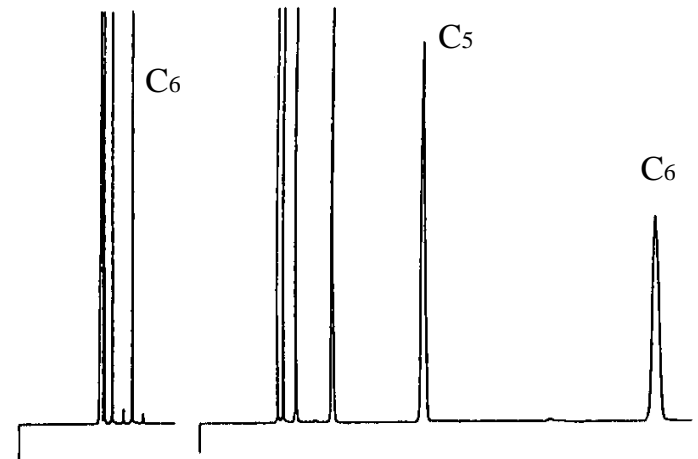
カラム : DB - 1 30m × 0.32mm  
 オープン温度: 40 -  
 キャリアガス: He u = 36cm/min

液相膜厚 ( μ m )	0.25	3.0
相比	=320	=26
C6 リテンションタイム	1.84	7.47
C6 分配比 ( k )	0.38	5.17
C5 - C6分離度	7.8	20.7

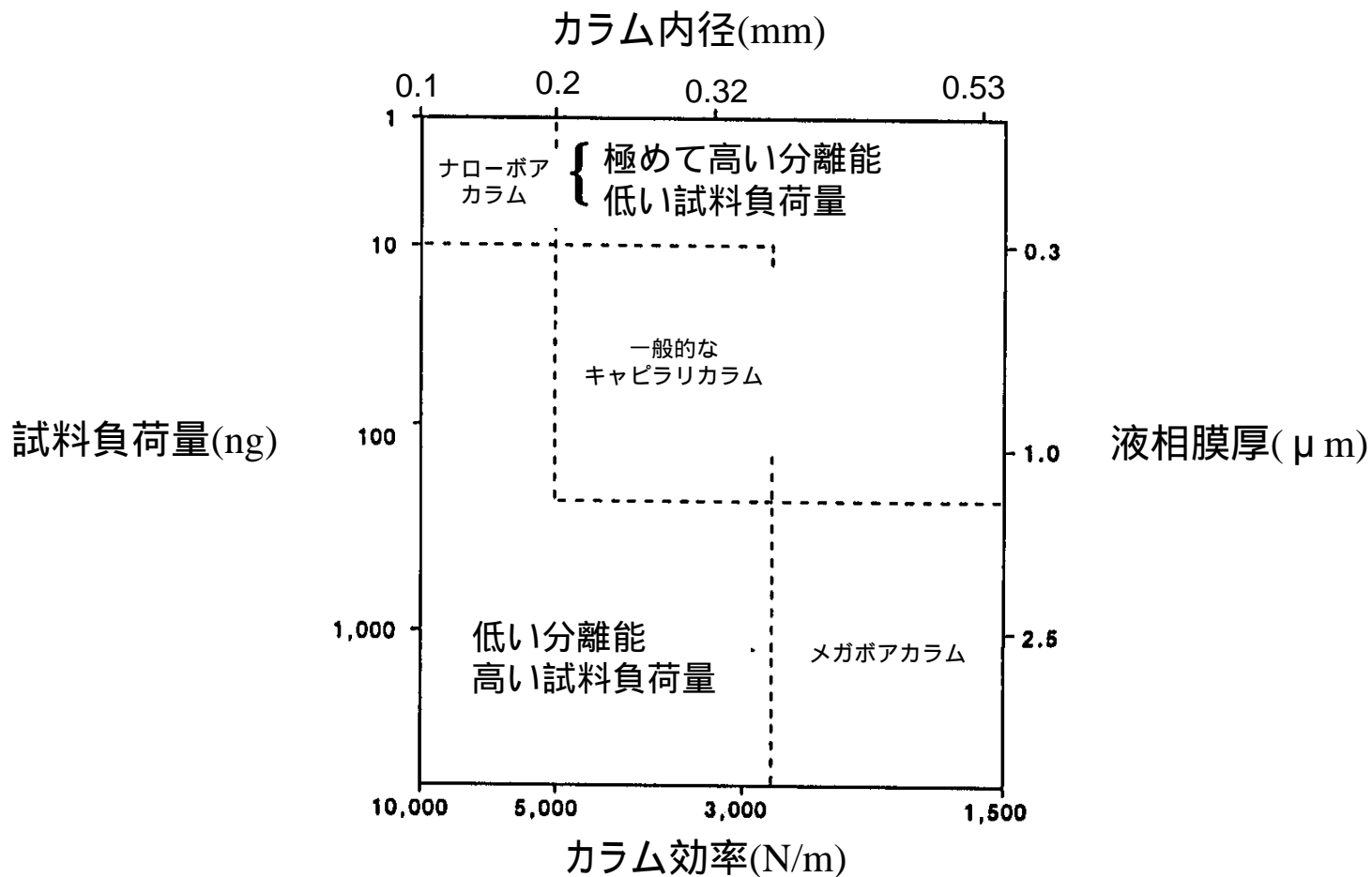
ガス分析 : C1 ~ C6 炭化水素 (100ppm)

0.25 μ m

3 μ m



# カラム効率と負荷量



# カラムの選択

## GC分析のキーポイント:

試料成分にあった、適切なカラムを選ぶ。

キャピラリーカラムの種類: 液相、長さ、内径、膜厚

液相の種類: 無極性、微極性、中極性、極性など多種類

極性とはサンプル成分と液相の相互作用の指標です。無極性液相は主に沸点別に化合物を分離します。中極性液相では、沸点と双極性作用か水素結合の存在によって化合物の検出が遅くなります。極性および強極性液相の分離は サンプル物質の官能基と液相の官能基間の双極子-双極子相互作用に完全に依存しており、極性物質を非極性物質より長く保持します。

# カラムの種類

組成	極性	アプリケーション	カラム
100% dimethylpolysiloxane(Gum)	無極性	炭化水素, アミン, イオウ化合物, フェノール, 農薬, PCB	HP-1, Ultra1, DB-1, BP-1, SPB-1, GP-1, CP-Sil 5, 007-1, RSL-150, Rtx-1, OV-1, SE-30
5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane	微極性	脂肪酸メチルエステル, ハロゲン化合物, フェノール, 農薬, PCB	HP-5, Ultara2, HP-5MS, DB-5, DB-5MS, DB-5ht, DB-5.625, SPB-5, GC-5, CP-Sil 8, 007-2, RSL-200, Rtx-5, Rtx-5MS, OV-5, SE-52, SE-54, XTI-5, Mtx-5, PTE-5
6% cyanopropylphenyl methylpolysiloxane	微極性	農薬, PCB, アルコール, VOC	HP-1301, DB-1301, DB-624, Rtx-1301, Rtx-624, Mtx-1301, Mtx-624, CP-624
13% cyanopropylphenyl methylpolysiloxane	中極性	薬物, 農薬, TMS糖, アルコール, ステロイド	HP-1701, DB-1701, CP-Sil 19 CB, Rtx1701, SPB-7, SPB-1701, BP-10, OV-1701, 007-1701
50% phenyl 50% methylpolysiloxane	中極性	薬物, 農薬, グリコール, ステロイド	HP-50+, DB-17, DB-17ht, 007-17, OV-17, SP2250, Rtx-50, SPB-50, CP-Sil 19, RSL-300
50% cyanopropylphenyl methylpolysiloxane	中極性	FAMEs, alditol acetate, 中性ステロール	HP-225, DB-225, CP Sil 43 CB, Rtx-225, 007-225, SP-2330, OV-225, BP-225
50% cyanopropyl 50% methylpolysiloxane	極性	脂肪酸エステル	DB-23, SP-2330, Rtx2330, PE-CPS-1, 007-CPS-1
Polyethylene glycool	極性	酸, アルコール, アルデヒド, アクリル酸, ケトン, ニトリル, 遊離酸, 芳香族, 香料, 精油, 溶剤, グリコール	HP-Wax, DB-FFAP, OV-351, SP-1000, Stabilwax-DA, 007-FFAP, Nukol, CP-Wax 52CB, Carbowax 20M, Stabilwax, BP-20, 007-CW, Supelcowax-10, DB-WAX