

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620109

研究課題名(和文)特殊形状中空キャピラリーGC分離カラムの設計と開発

研究課題名(英文)Development of novel separation column for GC with special open tubular form

研究代表者

大谷 肇(Ohtani, Hajime)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50176921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：分離特性と試料処理能力の両立を可能にする、GC用新規分離カラムの実現を目指して、特殊形状中空カラムの作成を試みた。通常の円形形状の金属キャピラリーを圧延して平型形状の中空カラム素材を作成し、適切な内壁処理と液相塗布によって新規中空カラムを調製した。この分離カラムを用いて実際にGC分析を行って特性を確認したところ、理論的に予測されるように分離特性と試料処理能力の両立が可能であることが実証された。現状では、作成したカラムの特性が安定しないため、実用化にはさらなる検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a novel separation column for GC with high separation abilities and large sample loads, special shaped open tubular columns were tried to be prepared. An ordinary cylindrical metal tube was roll-milled to form a flat square shaped open tubular column. GC separation was performed by using the prepared column, and it was proved that the both sufficient separation and sample load can be achieved.

研究分野：分析化学

キーワード：ガスクロマトグラフィー 中空カラム キャピラリーカラム 金属キャピラリーカラム 分離効率 理論段数

1. 研究開始当初の背景

今日、様々な分野で広く活用されているガスクロマトグラフィー(GC)においては、その優れた分離性能から、中空キャピラリーカラムの使用が一般的になっている。中空キャピラリーカラムでは、理論的に内径が小さくなるほど分離能が高くなるが、その反面、内径が小さくなるほど許容試料負荷量は少なくなるという問題がある。そこで、分離特性と処理能力を兼ね備えた理想の分離カラムが求められているが、断面形状が円形の一般的な中空カラムでは、これを実現することは理論的に不可能である。そのため、現状では必要とされる試料負荷量と分離能を考慮しながら、次善の策として、いくつかの内径の分離カラムの中から、使用するカラムが適宜選択されている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、発想を大きく転換して、様々な特殊断面形状、たとえば、矩形・楕円形・平型などを有する中空キャピラリーカラムを設計・試作する。ここでは、加工しやすい金属キャピラリーカラム素材の特性を生かして、圧延加工などの方法により様々な特異断面形状の金属キャピラリー中空分離カラムを具現化する。これらのカラムの分離特性を、各種モデル試料の試験測定を通じて検証し、適宜理論的考察も加えながら、高い分離能と大きな処理能力を兼ね備えた理想的な分離カラムに必要な条件を明らかにし、それを現実のものとするを目標としている。こうした理想的な分離カラムの確立は、ガスクロマトグラフィーの応用分野をさらに大きく広げるものと期待される。

3. 研究の方法

GC用中空キャピラリー分離カラムに使用されている、内壁を特殊加工したステンレス管材を原料に用いて、圧延などの加工により、矩形・楕円形・平型などの様々な特殊断面形状のカラム素材を作成する。この素材に、分離のための固定相を塗布してGC分離カラムとし、これを用いて各種モデル試料のGC分析を実際に行い、その分離特性と許容試料処理量との関係を検証する。その際には、加工に伴う管材内面の特性変化にも十分な注意を払うとともに、特異形状に適合した固定相塗布方法の探索にも注力する。さらには、高い分離能力と大きな試料処理量を兼ね備えた、理想的な中空キャピラリーGC分離カラムを構築するために必要な諸条件を、適宜理論的考察を加えながら整理し、その具現化を目指す。

4. 研究成果

(1) 平型中空金属カラムの作成

まず、市販のGC用中空金属キャピラリーカラムに使用されているものと同様のステンレス管材(断面形状は円形)を原材料とし

て、矩形・楕円形の要素を含んだ平型断面形状への加工を行った。ここでは、加工のしやすさを考慮して、一般的な金属キャピラリーカラムよりかなり大きな内径(1.2 mm)の管材を用い、機械的に圧延することにより平型断面形状に加工した。

ステンレス鋼などの金属キャピラリーをそのままGC用分離カラムとして使用すると、金属表面の強い吸着活性のため、炭化水素等一部の無極性化合物を除き、ピークが著しく広がって分離測定が事実上不可能となることはよく知られている。そこで、実用的なGC用金属キャピラリーカラムでは、カラム内壁の不活性化処理が必要不可欠である。特殊形状の中空金属カラムにおいても、こうした不活性化処理は不可欠である。

そこでまず、円形断面の原料管材の内壁を不活性化処理し、さらに固定相を塗布したのち、圧延して平型形状に加工することを試みた。しかし、この方法で作成したカラムは、吸着活性が著しく高く、分離効率の大幅低下を招き、実用的な分離カラムが得られなかった。これは、圧延加工の際に、不活性化した表面が機械的に損傷し、活性な金属表面が露出したことに大きな原因があると考えられる。この結果を受けて次に、原料管材をあらかじめ圧延加工し、その後内壁の不活性化処理、および固定相塗布を行う工程により平型カラムを調製することにした。その結果、吸着活性が発現せず、良好なピーク形状を与える分離カラムを作成することができた。

図1に、この方法により実際に試作した、長さ20 mの平型中空金属カラムの写真を示す。GCへの接続に当たっては、平型形状そのままでは対応できないため、平型カラムの入口出口双方に、通常円形の金属キャピラリーをロウ付けにより接続し、これを介してGCに装着することが可能になる。



図1 試作した平型中空金属カラム

(2) 平型中空カラムの分離特性

中空カラムの断面形状を円形から矩形に変更した場合の基本分離特性の変化については、中空キャピラリーカラムの創始者であるGolayによって早くから理論的に考察されている。たとえば、ピーク広がり指標となる理論段高(HETP, H)は、それぞれについて以下の式により理論的に導かれる。

$$H(\text{円形}) = 2 \frac{D_g}{U} + \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{U \cdot r_0^2}{D_g} + \frac{k^3}{6(1+k)^2} \cdot \frac{U \cdot r_0^2}{c^2 \cdot DL}$$

$$H(\text{矩形}) = 2 \frac{D_g}{U} + \frac{4(1+9k+25.5k^2)}{105(1+k)^2} \cdot \frac{U \cdot z_0^2}{D_g} + \frac{2k^3}{3(1+k)^2} \cdot \frac{U \cdot z_0^2}{c^2 \cdot DL}$$

ここで、 k は保持係数、 D_g および DL は気相および液相中での溶質の拡散係数、 U はキャリアガス線速度、 c は液相膜厚に関するパラメータ、 r_0 と $2z_0$ はそれぞれ円形カラムの内径および矩形カラムの短辺長である。この関係に基づけば、膜厚と流速を固定した場合の H と r_0 (i.d.) または $2z_0$ の関係は図 2 のようになる。すなわち、内径と短辺長が同じであれば、円形カラムのほうがピーク広がり（理論段高）が小さいが、円形カラムを平型にすることによって短辺長がもとの内径より十分小さくなればピーク広がりはいむしろ小さくなることを示している。

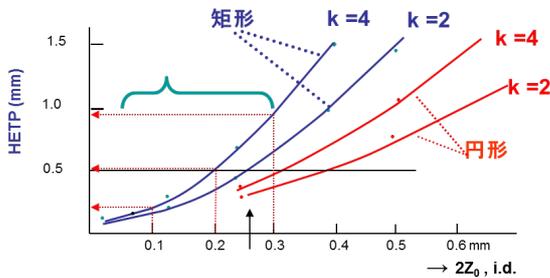


図 2 円形カラム内径または矩形カラム短辺長と理論段高の関係

各内径または短辺長について、具体的に単位長さあたりの理論段数（理論段高の逆数）を計算した結果を表 1 にまとめた。これによれば、内径 0.5 mm の円形カラムと短辺長 0.2 mm の平型（矩形）カラムの分離効率は理論的にほぼ同じであり、また、内径 1.2 mm の円形カラムを延伸して短辺長 0.3 mm 以下の平型カラムを作成すれば、カラム効率は改善されることを示している。

表 1 各平型カラム短辺長または円形カラム内径における単位長さあたりの理論段数の計算例

	2 Z0、内径	理論段数 p/m
平型カラム	0.1 mm	5,000 p/m
	0.2	2,000
	0.3	1,000
円形カラム	0.1 mm	10000 p/m
	0.25	4,000
	0.5	2,000
	1.2	800

実際に、本研究で試作した平型カラムについて観測された、キャリアガス線流速と

HETP の関係を示す van Deemter 曲線を、元の 1.2 mm 内径および標準的な 0.25 mm 内径の円形キャピラリーカラムの場合と比較して図 3 に示す。短辺長を 0.17 または 0.12 mm まで延伸した平型カラムとすることにより、元の円形カラムより大幅にカラム効率が改善されており、通常の内径 0.25 mm の円形カラムに迫っていることがわかる。

(5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane, 膜厚 0.5 μm, 20 m, He キャリアガス, 1.2φ: 130°C, 0.25φ: 150°C, SQ: 140°C, k: 3~4)

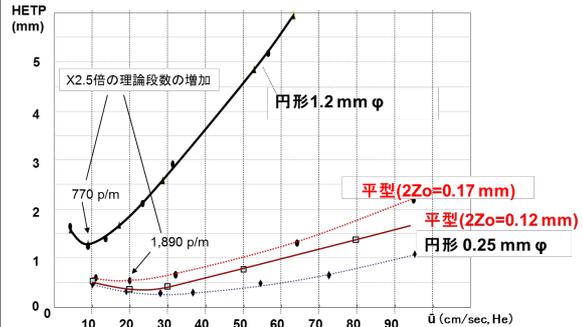


図 3 試作した平型カラムおよび円形カラムの van Deemter 曲線の比較

一方、表 1 のそれぞれの場合について処理可能な試料注入負荷量を計算すると、表 2 に示すような相対値が求められる。平型カラムについては、短辺長が短くなるほど空間体積が減少することによって許容負荷量が減少するが、たとえば表 1 で同じカラム効率を示した短辺長 0.2 mm の平型カラムと内径 0.5 mm の円形カラムを比較すると、前者の方が約 4 倍大きな負荷量が得られることがわかる。

表 2 表 1 の各カラムにおける許容負荷量

	2 Z0、内径	相対負荷量
平型カラム	0.1 mm	1.00
	0.2	3.00
	0.3	6.60
円形カラム	0.1 mm	0.017
	0.25	0.12
	0.5	0.77
	1.2	6.26

(3) 熱分解ガスクロマトグラフ (GC) 分析への平型カラムの応用

熱分解 GC 分析は、今日高分子材料の実用性の高い分析法として広く用いられている。しかし、極性高分子試料については、生成する分解物もしばしば強極性化合物となり、許容負荷量が制限されることがある。こうした場合には、許容負荷量の大きい、内径や膜厚の大きなキャピラリーカラムを使用することになるが、一般に分離効率は低下する。

これに対して、平型中空カラムの場合には、前項で述べたように、許容負荷量と分離効率を両立したカラムの実現が理論的に可能で

ある。そこで、この特性を生かした熱分解 GC 分析が可能かどうかを実験的に検証した。

図 4 に、ポリアクリロニトリル (PAN) を試料として、試作した平型カラムと一般的な円形キャピラリーカラムをそれぞれ用いて、熱分解 GC 測定して得られた熱分解温度 600 におけるパイログラムを比較して示した。なお、カラム長さおよび液相膜厚は両カラムで同じものを用いている。いずれのパイログラムでも、PAN の熱分解により生成したアクリロニトリル単量体 ~ 4 量体が観測されているが、これらはいずれも強極性化合物であるため、円形カラムを用いた上段のパイログラムでは明らかに許容負荷量を超えてピークが著しく幅広になっている。これを解析可能なレベルにまで改善するには、下段のパイログラムのように実効的な試料導入量を 1/6 まで低下させる必要があり、感度的に不利になる。これに対して平型カラムを用いた場合には、円形カラムでは幅広となった中段のパイログラムと同じ試料導入量で、下段とほぼ同程度のピーク分離が達成されていることがわかる。このように、平型カラムにより試料処理量と分離効率の両立を図ることが可能であることが実証された。

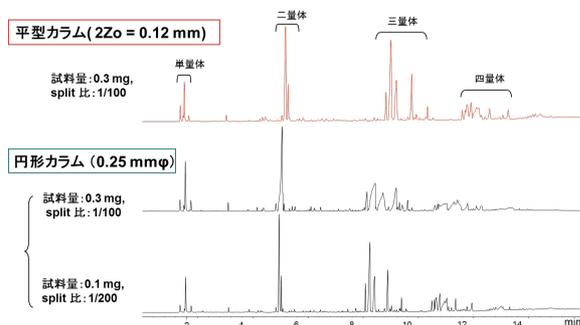


図 4 平型カラムと円形カラムをそれぞれ用いて得られた PAN の典型的なパイログラム

(4) 課題と展望

調製手順を適正化することにより、分離効率と試料負荷量を両立させた平型中空カラムを作成できる可能性が示された。しかし、調製したカラムごとに、分離特性の差異が非常に大きく、再現性良く安定的に当該カラムを作成できる段階には至っていない。その要因としては、機械的な圧延加工において、一定の形状や表面状態を得ることが難しいことが考えられる。特殊形状カラムの実用化に向けては、調製過程のさらなる適正化を図ってこうした課題を克服する必要がある。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷 肇 (OHTANI, Hajime)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：5 0 1 7 6 9 2 1

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

飯國 良規 (IIGUNI, Yoshinori)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：6 0 4 5 2 2 1 5

(4) 研究協力者

渡辺 忠一 (WATANABE, Chuichi)
フロンティア・ラボ株式会社 代表取締役