

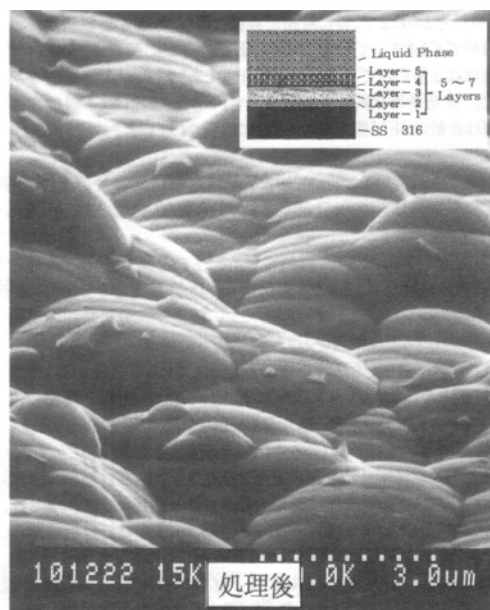
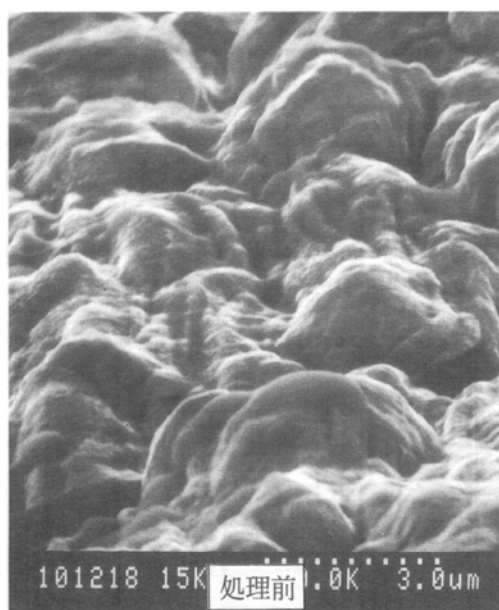
Stainless Steel Capillary Column

Ultra ALLOY[®]

Japan/USA/Canada/Germany/Korea で使用されています



UAカラム表面層モデル
(5～7層傾斜多層膜)



多層膜処理後のステンレス表面の像

今、世界の注目 (NASAで採用)

Ultra ALLOY[®] キャピラリーカラム

Stainless Steel or Fused Silica ?

ステンレス(SS)表面層を傾斜多層膜構造とすることにより、究極の材質とされてきた溶融シリカ(FS)に代わる Ultra ALLOYキャピラリーカラムが注目されています。次の10の質問とその答えが特徴を示しています。

Q1:キャピラリーカラムは発明当時のGolay (SS)カラム→ガラス→FSになつたのに、どうしてSSカラムですか?FSとSSは材質以外にどこに違いがありますか?たくさん質問がありますので代表的なMethylsiliconカラムで内容を説明してください。

あなたの心配はごもっともです。開発した私達もまだ解明できていないところがあります。ステンレス成分の鉄などは炭化水素はもとより極性成分を吸着します。でもこれを不活性膜で完全に覆うことが可能ならば、SSパイプは理想的な材質となります。SSは金属であるため曲げ、ひっかき傷に強い(耐摩耗性、耐衝撃性)、耐熱性に優れています。このような特徴をもつ材質とカラム処理技術の向上をあわせてUltra ALLOYカラムは現在世界中の注目を集めております。

Q2:どのようにして金属面を処理したのですか?

それは表紙SEM像に示すようにSS表面から各層が0.001 μ m以下の5~7層傾斜多層膜処理(特許出願中)をすることで成功しました。これらは相互に化学結合しており最上層は液相の種類毎に、より最適な化学構造にしました。本来ならば3層程度にしたいのですが、FSカラムの不活性さを上回るためには5層が不可欠でした。最高級クラスのカラムはより高度な不活性化のために7層処理をしています。

Q3:HPLCで用いられているODSカラムでも難しいといわれている1級アミンの吸着はどうですか?FSカラムではテーリングして分析が困難ですか?

きびしい質問ですね。確かに品質が最も優れていると言われているHP社のみがこのテストをしています。Ultra ALLOY-1はこの品質にチャレンジしました。Fig.1はBrand (J)社との比較データですが、試料量が5 ng程度でしかも昇温分析しますとその差は明らかです。またFig.5のナイロン-12.6のパイログラムから生じる各種アミンピーク等はFSカラムでは非常に困難といわれている試料です。

Q4:SSパイプ内面は50 μ m以下の凹凸があり、凸面の液相膜厚さは薄く凹には液相が厚くなり、その影響でピーク分離効率が低下しませんか?

それは当然考えられます。特に液相が非常に薄くなれば5層傾斜多層膜の最表面がでますので分離よりもその影響の方が問題です。SSパイプの表面処理は3層のみでは金属の影響が少しありましたが5層処理で解決しました。塗布効率は約90%程度なのでFSカラムと比べても同程度です。表面は表紙のSEM像で明らかな様に改質されています。

Q5:耐熱性が優れていると聞いていますが現在私はせいぜい上げても250°Cで、試料前処理を十分にしていますので必要ないと思いますが、それでも利点がありますか?

はい、あると思います。カラムに耐熱性があることで①低ブリード、長寿命に加え②試料中の油分によるカラム劣化防止 ③溶媒洗浄をせずに昇温によるカラムのクリーニングと、ゴーストピークの防止——分析時間の節約④データの永続性などの利点があります。

く各種試料には微量ながら高沸点成分が混入している可能性が高いと考えられます。特にそれらがカラム入口あるいは全体に分布しますと、液相の代役を果たしピークのブロード化、吸着などが生じます。油分はトリグリセリド、鉱物油が多いようです。これらの多くはカラム温度を380~400°Cにすることで溶出しますので、一日の最後の分析を空焼きをすることで面倒な溶媒洗浄(カラムの取り外し→洗浄→乾燥→取り付け→空焼き)はいりません。これは高沸点成分の残留によるゴーストピーク防止にも有効で分析時間の節約となります。また耐久性が高いことから長時間にわたり安定なデータ測定ができますので、信頼性が向上します。Fig.2は試料中に5%菜種油を混入した試料によるカラム劣化例です。SSカラムでは内表面積が10~20倍大きいので油分が拡がり難く汚染に対して強いことがわかります。>

Q6:ロット間の再現性はありますか?

はい。Ultra ALLOYカラムは種々の極性化合物を用いた不活性さ、保持指標、分配比、塗布効率を工程管理に用いております。Table 1に再現性を示します。

Q7:カラムは最小どの程度に小さく巻けますか。液体窒素を用いた試料濃縮に使用したいと思っています。FSメガボアカラムは小さく巻けません。

良い応用例に気が付きましたね。ゆっくり巻けば直径1 cm程度にまで可能です。内径0.25mmカラムは試料中の溶媒や水分等の凝結で濃縮中に詰まりますが、内径0.5mmでは十分に使用できます。(応用例Fig.7)

Q8:極性カラムにはどのようなものがありますか?

最後のページに一覧表で示してありますが種々あります。応用例を参考にしてください。また従来充填カラムで使用されていた液相もUltra ALLOYカラムでは可能ですので、ぜひお問い合わせください。熱分解GC、トリグリセリド、KOH入りPEG20M等の用途別カラムもあります。

Q9:GS/MSで使用したいのですがどのような注意点が必要ですか?

4重極MSではイオン源までカラム出口を入れて測定できますが、磁場型ではジェット・セパレータを使うかカラム出口に50cm程度のFSカラムを接続して使用してください(P/N:PY1-2210)。14ページからなるマニュアル、その他各成書にはないKNOW-HOWが書いてあります。

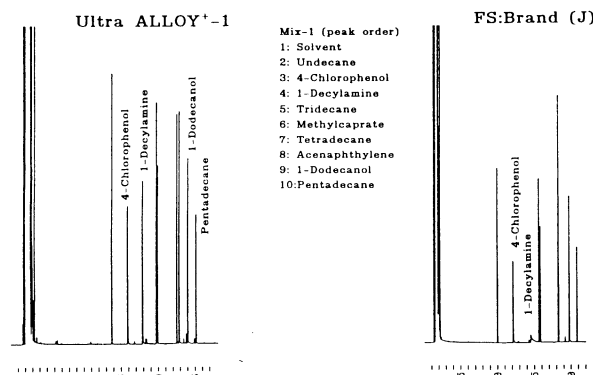
Q10:USAでFSシリカを内面塗布したステンレスカラムを見ましたが、曲げたら中で壊れて、金属面が出ませんか?

FSシリカを塗布する技術は開発初期段階で検討しましたが、わずかな曲げでも質問のように内面のFSが壊れ、結果として現在の市販品はFig.6に示すように非常に活性となります。この製造コストは安価ですが、使用中に曲げ、伸ばしは当然考えられますので、当社では採用しませんでした。現在当社の不活性化パイプは各種パージ&トラップTG/MS等のインターフェイスとして多用されています。

Table 1 カラムロット間の再現性 (各年度ともn=30)
カラム: UA-1(HT), 100% dimethylpolysiloxane, 30m (0.25 ϕ) 0.15 μ m at 130°C

RI: 保持指標	1993		1994		1995	
	RI	CV(%)	RI	CV(%)	RI	CV(%)
RI: Methylcaprate	1305.4	0.018	1305.5	0.017	1305.6	0.015
RI: Acenaphthylene	1418.7	0.021	1419.1	0.022	1419.7	0.022
RI: 1-Dodecanol	1456.1	0.009	1456.1	0.008	1456.0	0.006
カラム効率 (%)	82.3	2.01	83.4	1.97	87.2	1.72

Fig.1 Ultra ALLOY[®]-1と溶融シリカ(FS)カラムの活性比較
30m(0.25 ϕ)0.25 μ m at 40→5°C/min→200°C



基本性能

Fig.2 耐汚染性(5%菜種油混入試料の連続注入): UA⁺-1
10m(0.25φ)0.25um at 120℃、Split at 250℃

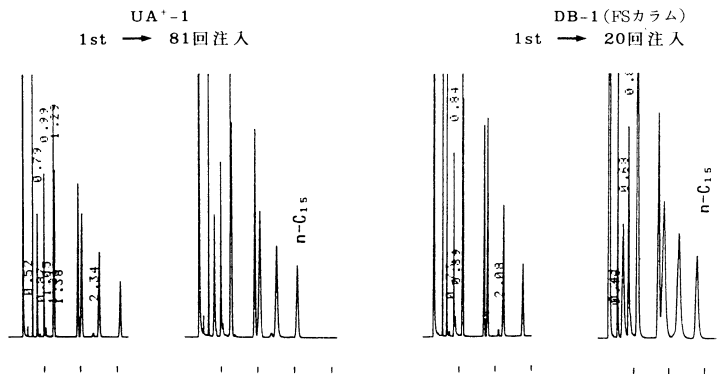


Fig.3 耐熱性(連続加熱時間による保持比(k)の変化)
COL: UA-DX30, UA-1(HT), 15m(0.25 ϕ)0.15 μ m
(表紙SEM像に示した内表面の凹凸による固定相の物理的
な保持により、FSと比べてMax.Tempが高く寿命が長い)

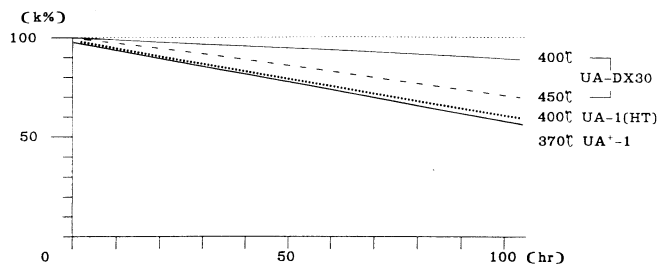


Fig.4 低フリート (UA⁺-5: 6pA at 350℃)
15m(0.25φ)0.25um at 70→20℃/min→350℃
Split at 300℃

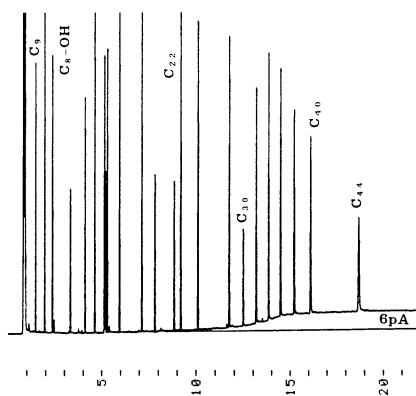


Fig.5 不活性さ (ナロン12・6のPyGC): UA-PY2
(熱分解生成物の各種一級アミンが溶出)
熱分解 at 550℃、30m(0.25φ)0.5um
40→5℃/min→360℃(10min)、Split at 300℃

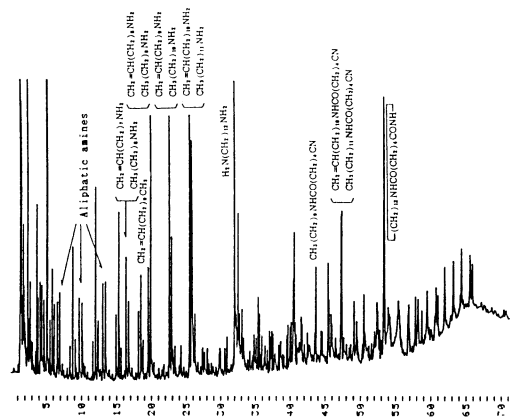


Fig.6 US品との比較: UA⁺-5
(入口部を3cm輪, 3巻後のカラム活性)
(B)カラムは内面のシリカ膜が剥離し極性化合物が吸着
15m, 0.5um at 120℃ 試料: Fig.1

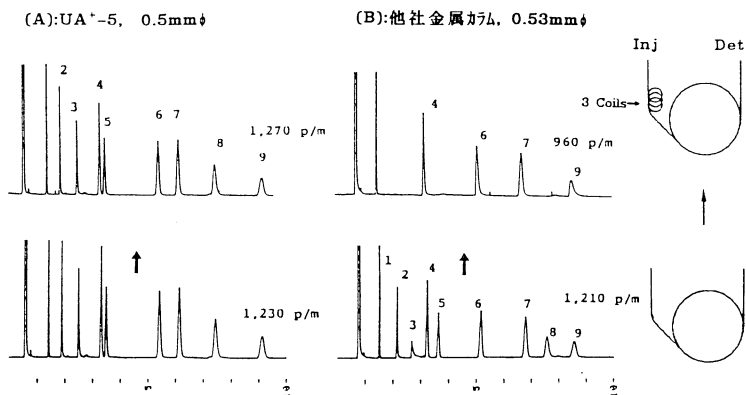
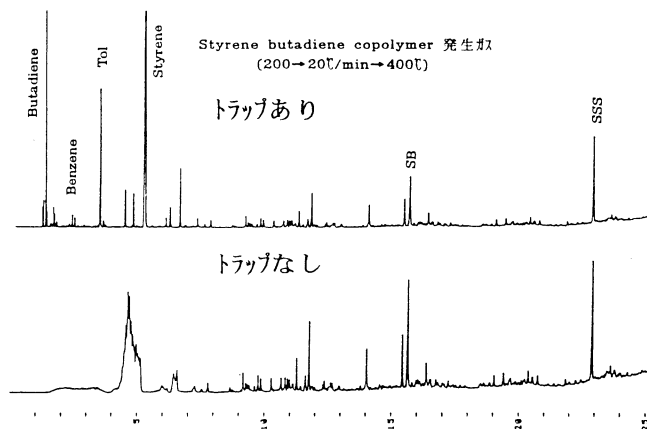


Fig.7 ガストラップへの応用: UA⁺-1
(カラム先端を2cm輪とし液体N₂につけ熱分解装置を用いて10分間の発生ガスをトラップ)
30m(0.25φ)0.5um, 30→10℃/min→250℃



(NASAで採用:UA-502, UA-624)

15m(0.25 ϕ)0.25um

60→15℃/min→320℃.

60→15℃/min→320℃.



15m(0.5 ϕ)0.15 μ m、50 $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 440 $^{\circ}$ C

On-Column



(塩基性化合物の分析に有効)

5m(0.25 ϕ)0.25 μ m、50 $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C



Col:300→20℃/min→350℃後下記昇温 (Split)

DX30,15m(0.25 ϕ)0.15 μ m	UA'-65,15m(0.25 ϕ)0.1 μ m
350 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 400 $^{\circ}$ C	350 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 1 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 360 $^{\circ}$ C



(2,4-/2,5-Xylenolの分離)

60m(0.25 ϕ)0.25 μ m、140 $^{\circ}$ C

(高極性液相による異性体分離)

30m(0.25 ϕ) 0.2 μ m,
140 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C

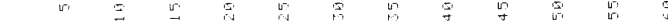
カラムを巻き直し、Space Shuttleで使用予定)

60m(0.5 ϕ)3um, 40(12min) $\rightarrow$ 6 $^{\circ}$ /min $\rightarrow$ 150 $^{\circ}$ C



(GC/MSで他社より1/10の低ブリードで好評中)

60m(0.25 ϕ)1 μ m, 30(10min) $\rightarrow$ 3 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C



その他の分析例

Fig.16 GROBテスト標準試料: UA⁺-1、UA-WAX
15m(0.25φ)0.25um, Split at 250℃
(60(3min)→5℃/min→200℃)

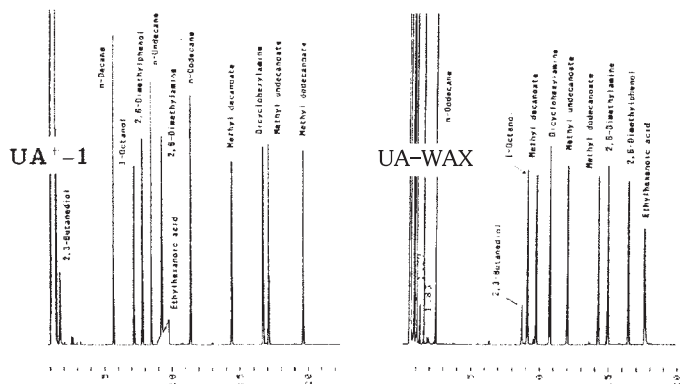


Fig.17 市7場使用農薬: UA⁺-1(S)
15m(0.25φ)0.25um, Split at 250℃
(70→10℃/min→300℃)

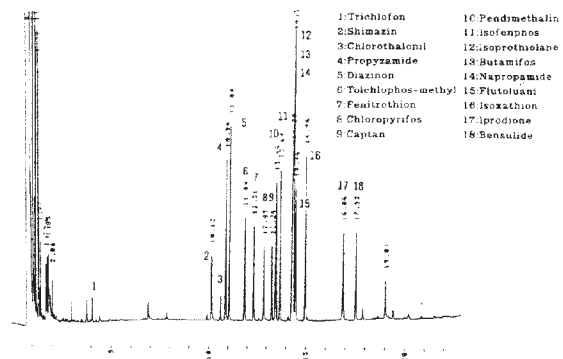


Fig.18 イタノールアミン類: UA⁺-1
15m(0.5φ)5um, Split
50→20℃/min→230℃

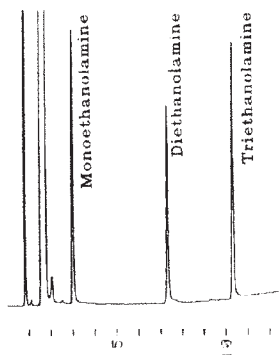


Fig.19 多官能アルコール類
UA-WAX, 15m(0.25φ)0.25um
80→20℃/min→200℃

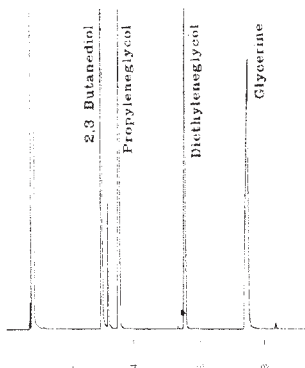
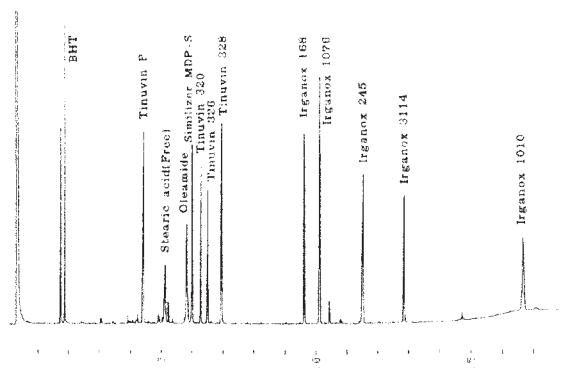


Fig.20 ポリマー添加剤: UA-PY3
10m(0.25φ)0.15um,
100→20℃/min→420℃, Split at 380℃



Ultra ALLOY® Capillary Column 仕様

カラムの種類と用途 内径(外径):0.25(0.47)/0.53(0.75)mm、材質:ステンレス316

カラム名		固定相	極性	用途	最高使用温度 (Prog)	他社相当品
高性能品	UA*-1(MS/HT)	dimethyl polysiloxane	無極性	GC/MS用超低ブリード、高沸点、一般	450(420°C: 0.5µm)	DB1-MS/HT
	UA*-1(HT)	dimethyl polysiloxane	無極性	高沸点、一般	420	DB1-HT
	UA*-5(MS/HT)	5% diphenyldimethyl polysiloxane	微極性	GC/MS用超低ブリード、高沸点、一般	430(420°C: 0.5µm)	DB5-MS/HT
	UA*-DX30	Carborane-siloxane (Dexsil 300)	微極性	高沸点、ワックス	450	----
普及品	UA*-1	dimethyl polysiloxane	無極性	一般	380 (*1)	DB-1ms
	UA*-5	5% diphenyldimethyl polysiloxane	微極性	一般	380 (*1)	DB-5ms
	UA*-65	65% diphenyldimethyl polysiloxane	強極性	トリグリセライド、医薬、農薬	380	----
	UA*-WAX	polyethyleneglycol 20M (PEG20M)	強極性	極性試料、一般、溶剤	260 (*1)	DB-WAX
	UA*-PY3	dimethyl polysiloxane	無極性	熱分解GC、添加剤/高沸点	420	----
用途別	UA*-PBDE	dimethyl polysiloxane	無極性	臭素系難燃剤、PBDE	380	----
	UA*-SIMDIS(HT)	dimethyl polysiloxane	無極性	擬似蒸留、高沸点、ワックス	450	----
	UA*-624	6% cyanopropylphenyl polysiloxane	中極性	土壌VOC(Purge & Trap)	270	DB-624
	UA*-624Dx	6% cyanopropylphenyl polysiloxane	中極性	土壌VOC(Purge & Trap) 1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン	270	----
	UA*1(S)	dimethyl polysiloxane	無極性	微量、農薬	370	----
	UA*-PY1	dimethyl polysiloxane	無極性	熱分解GC (中～高沸点)	390	----
	UA*-PY2	dimethyl polysiloxane	無極性	熱分解GC (低～高沸点)	380	----
	UA*-5(P)	5% diphenyldimethyl polysiloxane	微極性	フェノール類 (環境ホルモンなど)	380	----
	UA*-50	50% diphenyldimethyl polysiloxane	中極性	医薬、農薬、ステロイド	390	DB-17
	UA*-1701	14% cyanopropylphenyl polysiloxane	中極性	溶媒、アルコール、農薬、糖	320	DB-1701
	UA*-Sil10C	cyanopropyl (Silar 10C)	中極性	遊離脂肪酸	280	----
	UA*-FFAP	PEG20M: nitro-TPA ester	強極性	遊離脂肪酸、アルデヒド、ケトン	260 (*1)	DB-FFAP
	UA*-WAX(KOH)	PEG20M (KOH処理)	強極性	微量アミン化合物	260	----
	UA*-TRG	65% diphenyldimethyl polysiloxane	強極性	トリグリセライド	380	----
	UA*-DIDP	di-isodecylphthalate	強極性	フェノール異性体	150	----
特殊	UADTM	dimethyl polysiloxane 不活性化処理	無極性	各種インターフェース	450	

(*1) 膜厚1 µm以上は20～50℃下がります。

固定相液体の膜厚と長さの組合せ

カラム名		内径 0.25 mm	内径 0.53 mm	長さ(m)					
		固定相液体の膜厚(µm)		5	10	15	30	45	60
高性能品	UA*-1(MS/HT)	0.10 / 0.25 ³ / 0.50		---	---	○	○	---	○
	UA*-1(HT)	-----		---	---	○	○	---	---
	UA*-5(MS/HT)	0.10 / 0.25 / 0.50		---	---	○	○	---	---
	UA*-DX30	0.15		---	---	○	○	---	○
用途別	UA*-PBDE	0.05		---	---	○	○	---	---
	UA*-SIMDIS(HT)	-----		○	○	○	○	---	---
	UA*-624	1.00		---	---	---	○	---	○
普及品	UA*-1	0.10 ³ / 0.25 / 0.50 / 1.00 / 2.00 ^{3,4}		---	---	○	○	---	○
	UA*-5	0.25 / 0.50 / 1.00		---	---	○	○	---	○
	UA*-65	0.10		---	---	○	○	---	○
	UA*-WAX	0.25		---	---	○	○	---	○
	UA*-PY3	0.10		---	○	---	---	---	---

受注生産品 (*2)	UA*-624Dx	-----		---	---	---	---	○	---
	UA*-1(S)	0.25 ³ / 0.40		---	---	○	○	---	○
	UA*-PY1	0.25		---	---	---	○	---	---
	UA*-PY2	0.50		---	---	---	○	---	---
	UA*-5(P)	0.25		---	---	---	○	---	---
	UA*-1701	0.25 / 0.50 / 1.00		---	---	○	○	---	○
	UA*-50	0.10 / 0.25 / 0.50 / 1.00		---	---	○	○	---	○
	UA*-Sil10C	0.20		---	---	○	○	---	○
	UA*-FFAP	0.25		---	---	○	○	---	○
	UA*-WAX(KOH)	0.25		---	---	○	○	---	○
	UA*-TRG	0.10		---	---	○	○	---	---
	UA*-DIDP	0.40		---	---	---	○	---	○

(*2) 受注生産品や掲載されていない品については、お問い合わせ下さい。 (*3) 長さ60 mlに対応しておりません。 (*4) 長さ15 mlに対応しておりません。 (*5) 長さ30 mlに対応しておりません。

不活性化チューブの種類と製品番号

内径×外径 (mm)	極性	5m	10m	仕 様
		製品番号	製品番号	
0.15 × 0.47	無極性	UADTM-5N	UADTM-10N	【材質】 ステンレス 316
0.25 × 0.47	無極性	UADTM-5M	UADTM-10M	
0.25 × 1.58 (1/16")	無極性	UADTM-5M16	UADTM-10M16	
0.32 × 0.75	無極性	UADTM-5MW	UADTM-10MW	【膜厚】 0.01 µm以下
0.53 × 0.75	無極性	UADTM-5W	UADTM-10W	
0.53 × 1.58 (1/16")	無極性	UADTM-5W16	UADTM-10W16	
0.80 × 1.15	無極性	UADTM-5G	UADTM-10G	【化学修飾膜処理】 dimethylpolysiloxane の高度不活性化処理
0.80 × 1.58 (1/16")	無極性	UADTM-5G16	UADTM-10G16	
1.20 × 1.58 (1/16")	無極性	UADTM-5E16	UADTM-10E16	



フロンティア・ラボ株式会社

〒963-8862 福島県郡山市葉根4-16-20

TEL : (024) 935-5100 FAX : (024) 935-5102

www.frontier-lab.com/jp