

TSK-GEL LS 140 改良ゲルの特徴

徳 永 邦 行
木 戸 士 瓏

On the Features of the Improved TSK-GEL LS 140

Kuniyuki TOKUNAGA
Shiroh KIDO

The following investigations have been made for the title new product, X-103:

- 1) The resolution of X-103 was compared with that of the parent LS 140.
- 2) The resolutions and capacity factors in normal phase and reversed phase chromatography were measured with X-103, LS 110—LS 170, and LS 410, and the features of X-103 were picked out on the basis of the results obtained.
- 3) X-103 was found to be especially suitable for the separation of nitrogen-containing compounds.
- 4) From the solvent effect on the theoretical plate numbers, the solvent in prepacked columns of X-103 was found to be exchangeable.

1. はじめに

昭和48年に、高速液体クロマトグラフィー用充てん剤として、ポーラスポリマーの LS 100 シリーズが発表されて後、シリカを基材とした高速 LLC, LSC 用充てん剤が、次々と発表されて来た。最近では、膨潤・収縮が非常に小さいため、使用可能な溶媒の範囲が広いシリカ系の充てん剤が多く利用されているが、ポーラスポリマーは、一般にキャパシティーファクターが大きく、分離能が良いこと、また極性だけでは解明できない分離機構を持っており、捨てがたいものを持っている。

TSK-GEL LS 140 は、ポーラスポリマーの LC 用充てん剤 LS 100 シリーズの中で、ほぼ中間的な極性を示し、きわ立った特徴がなく、LS 110 や LS 170 などと比較して、その使用範囲は少ないが、ビタミン類やアミン類の分離に見るべきものを持っている。

今回、この特徴をさらに生かすために LS 140 の改良ゲル（以下 X-103 と呼ぶ）の開発に成功した。その特徴をさらによく把握するために、逆相、順相及び水溶液系のクロマトグラフィーでの分離能を LS 110, LS 170 及び LS 140 などと比較した。

2. 実 験

〔1〕 装置及び試薬

装 置：東洋曹達工業社製 高速液体クロマトグラフィー HLC-802U (UV254 nm)

充てん剤：X-103P10

TSK-GEL LS 110P10

TSK-GEL LS 120P10

TSK-GEL LS 140P10

TSK-GEL LS 150P10

TSK-GEL LS 160P10

TSK-GEL LS 170P10

TSK-GEL LS 410P10

カラム：内径4mm, 長さ60cm のステンレスカラムにそれぞれの充てん剤を湿式充てんした。

試 薬：*n*-Hexane (液クロ用)

MeOH (液クロ用)

EtOH (試薬特級)

クロロホルム (試薬特級)

アセトニトリル (試薬特級)

Na₂HPO₄ (試薬特級)

KH₂PO₄ (試薬特級)

〔2〕 分離能の比較

同一条件で、逆相用充てん剤、順相用充てん剤及び LS 140 と X-103 とのキャパシティーファクター及び分離能を比較した。なお測定条件は、図の中に示した。

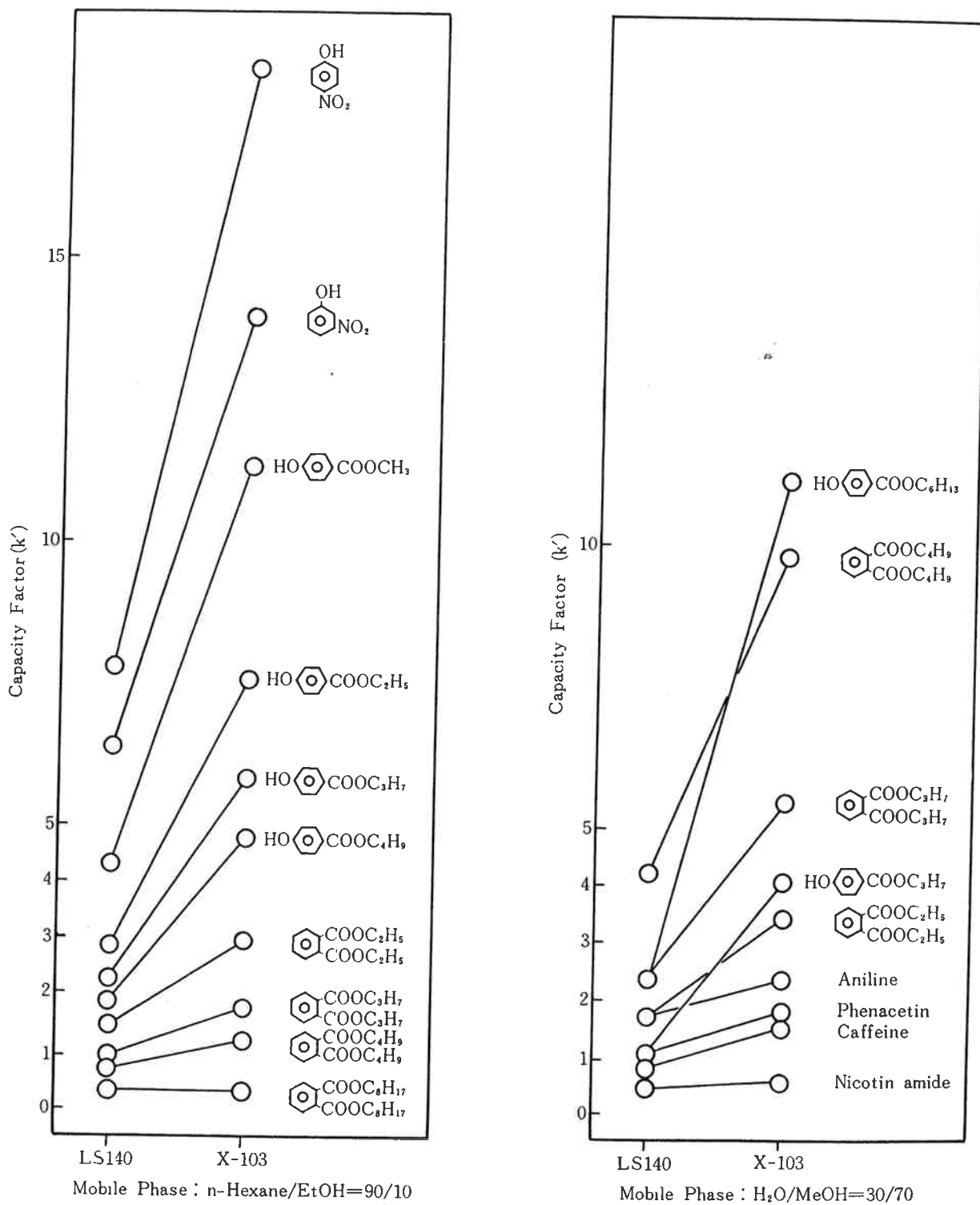


Fig. 1 Comparison of capacity factor of various solute for LS140 and X-103

〔3〕 溶媒交換

X-103 を通常使用されている溶媒を選び、それぞれの溶媒に交換して段数変化を測定し、溶媒交換可能な溶媒を求めた。

3. 結果及び考察

〔1〕 X-103 と LS 140 の比較

移動相に *n*-ヘキサン—エタノール系及び H₂O—メタノール系を使用し、X-103 と LS 140 における各試料

のキャパシティーファクターを Fig. 1 に示し、Fig. 2～4 に分離例のクロマトグラムを示す。

これらの図に示されているように、X-103 は、LS 140 に比べ、キャパシティーファクターがかなり大きく変化しており、結果として分離能の大幅な改良がなされている。また Fig. 5～6 に示すように、ポラスポリマーの欠点であるキャパシティーファクターの大きな試料のピークの広がりも大きく改善されている。

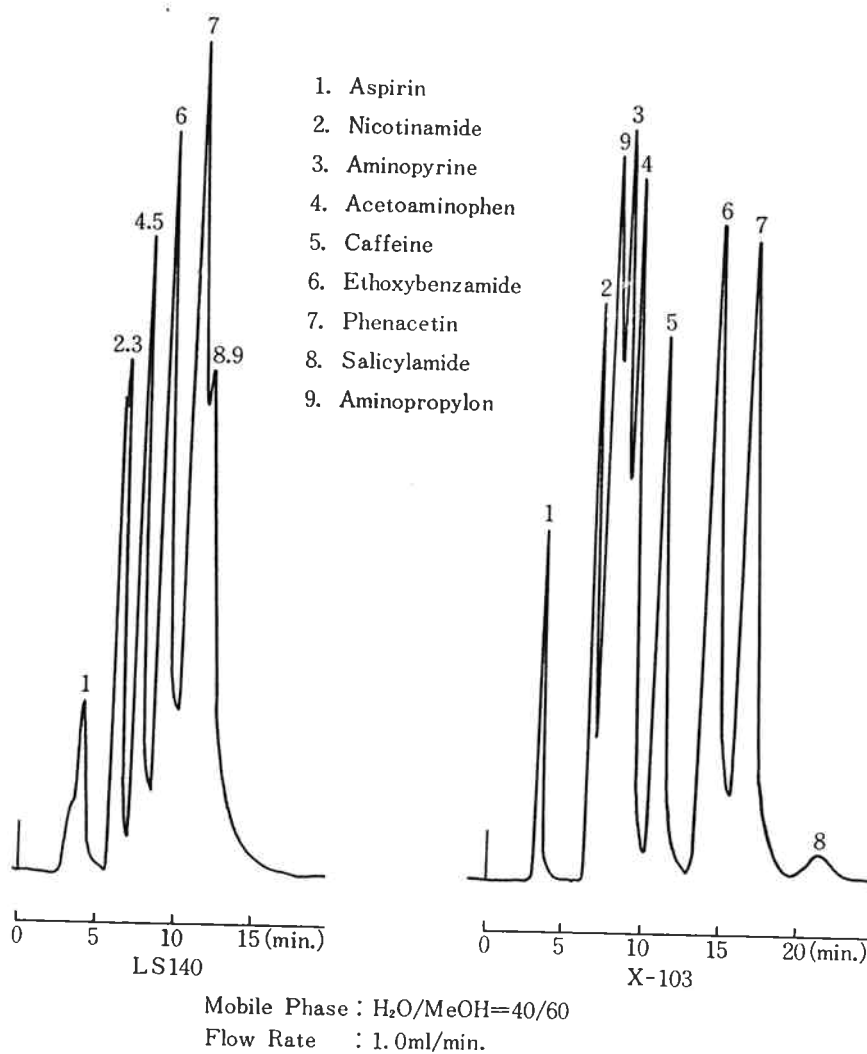


Fig. 2 Separation of antipyretics

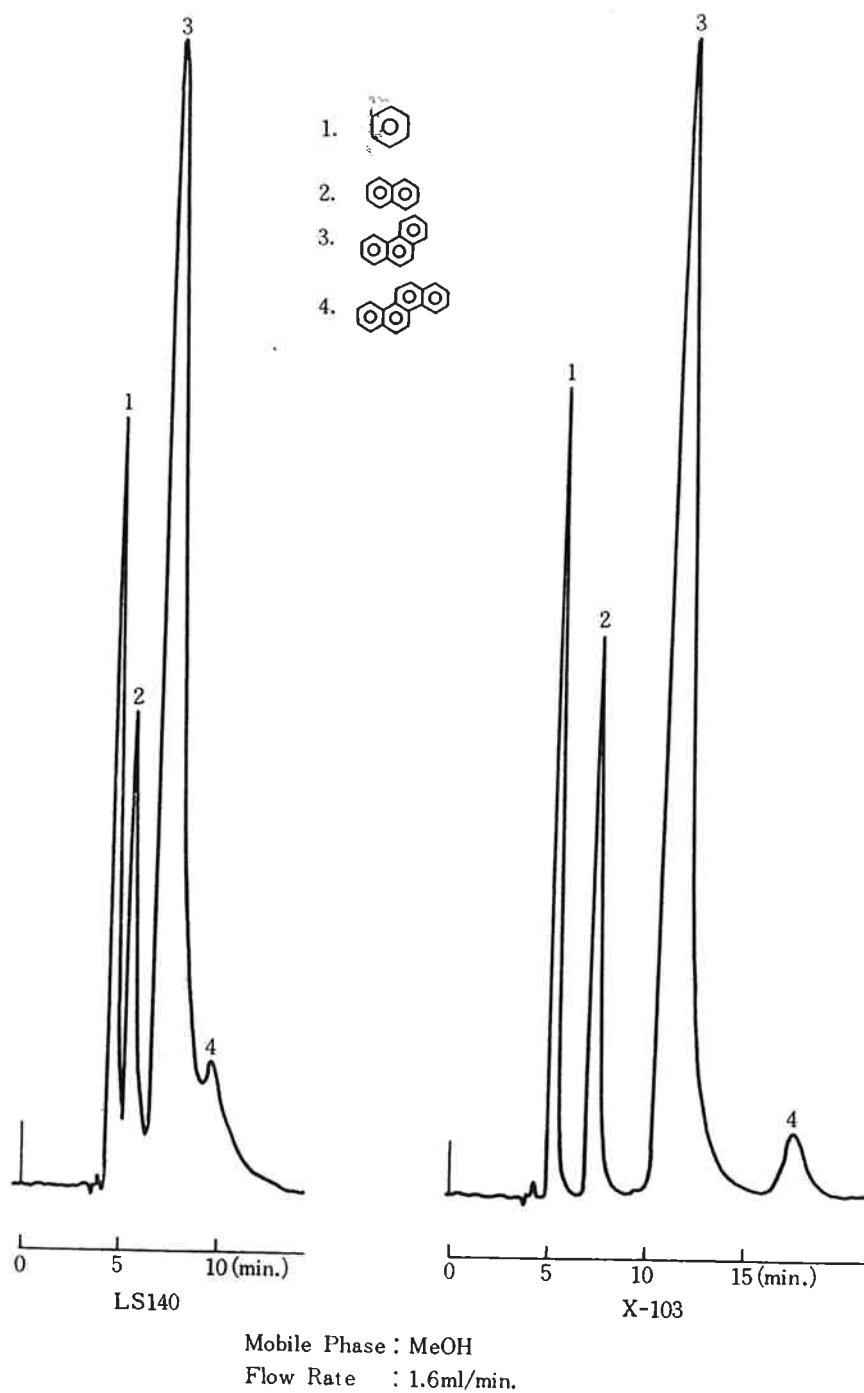
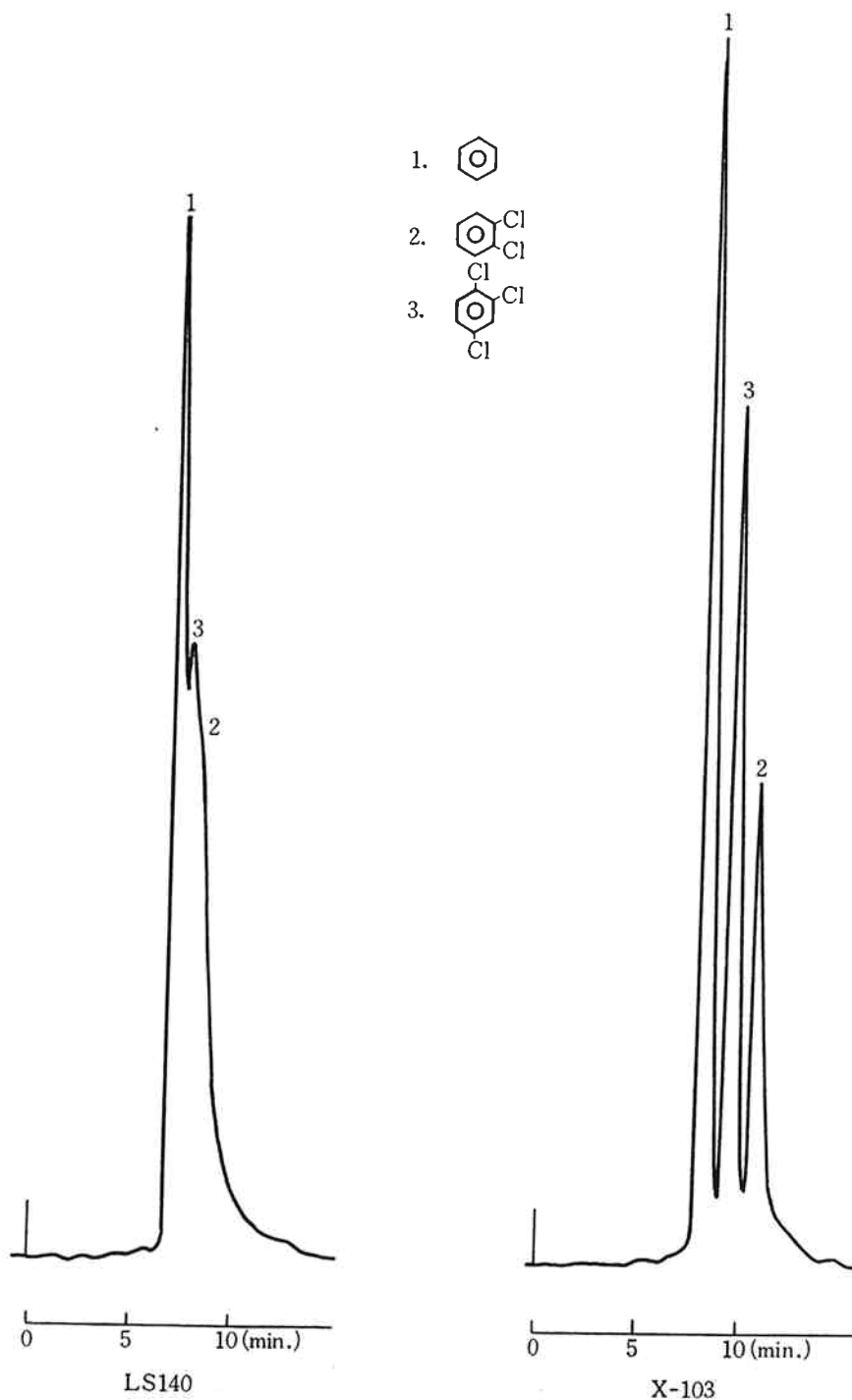


Fig. 3 Separation of fused-ring aromatics



Mobile Phase : n-Hexane
 Flow Rate : 1.1ml/min.

Fig. 4 Separation of chlorinated benzens

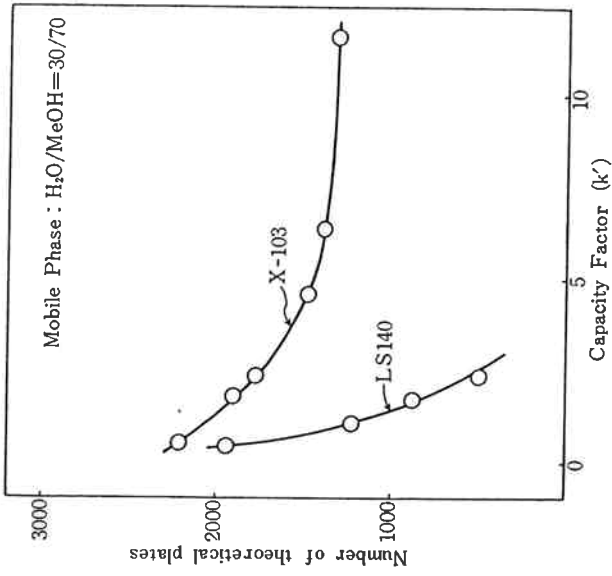


Fig. 6 Relationship of number of theoretical plates and capacity factor

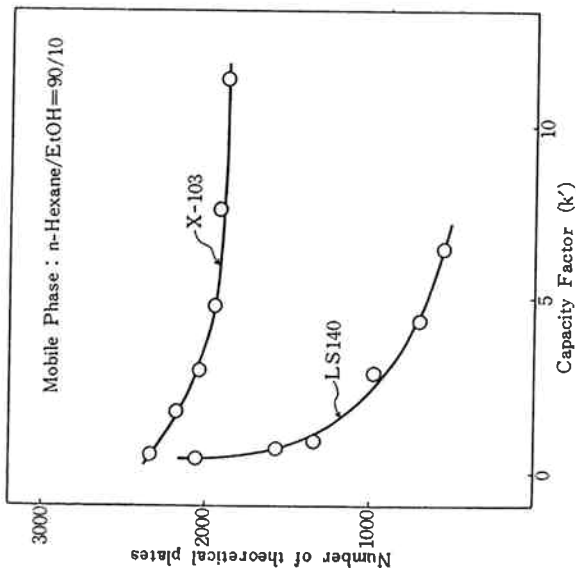


Fig. 5 Relationship of number of theoretical plates and capacity factor

〔2〕 X-103 と LS110 及び LS410 の比較

ここでは、X-103 よりも極性が小さく、通常、逆相クロマトグラフィーの担体として用いられる LS 110 及び LS 410 との比較を行い、逆相系での、X-103 の適用範囲を調べた。分離例の比較を Fig. 7~10 に示す。逆相系で、キャパシティーファクターの差が小さいもの、物質の構造が類似しているもの及び異性体などの分

離は LS 110 及び LS 410 のような極性の小さい担体の方が適しており、X-103 を用いるメリットは少ない。したがって、逆相系での適用範囲としては、LS 110 などでの測定で、キャパシティーファクターが大きすぎる試料の測定の際に用い測定時間を短縮できる程度である。

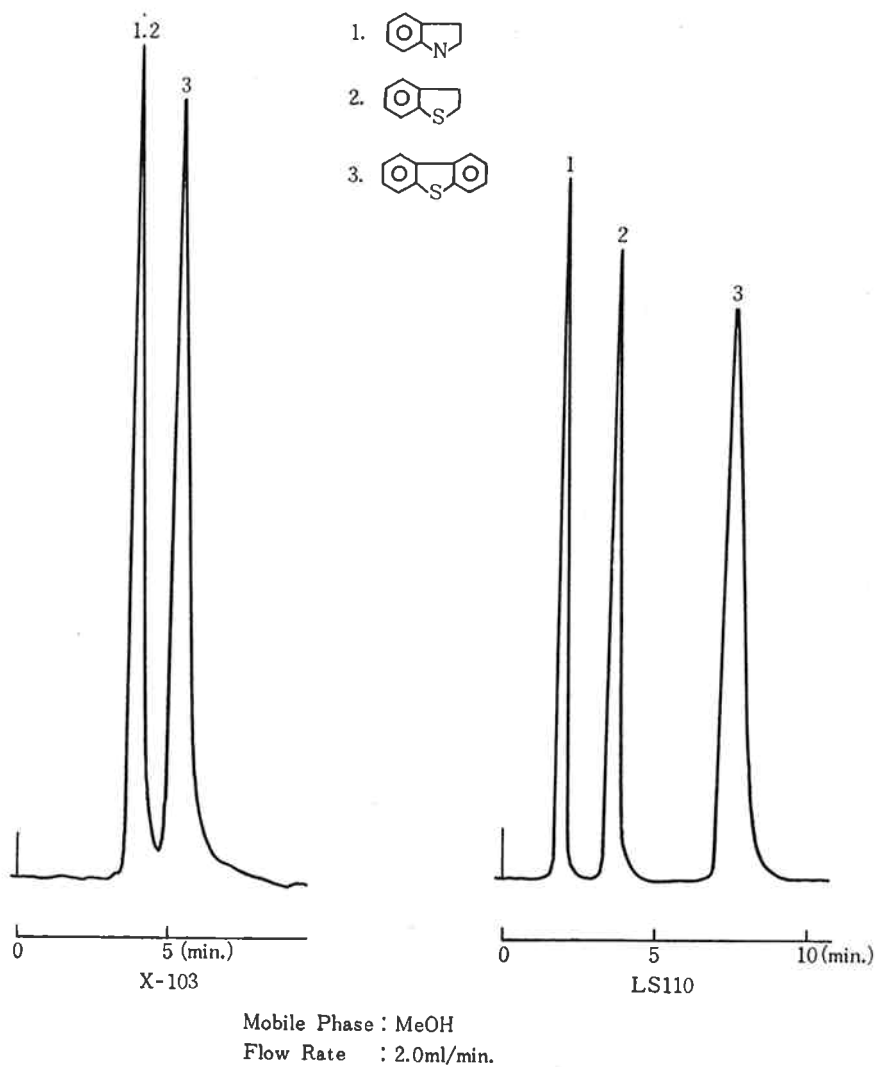
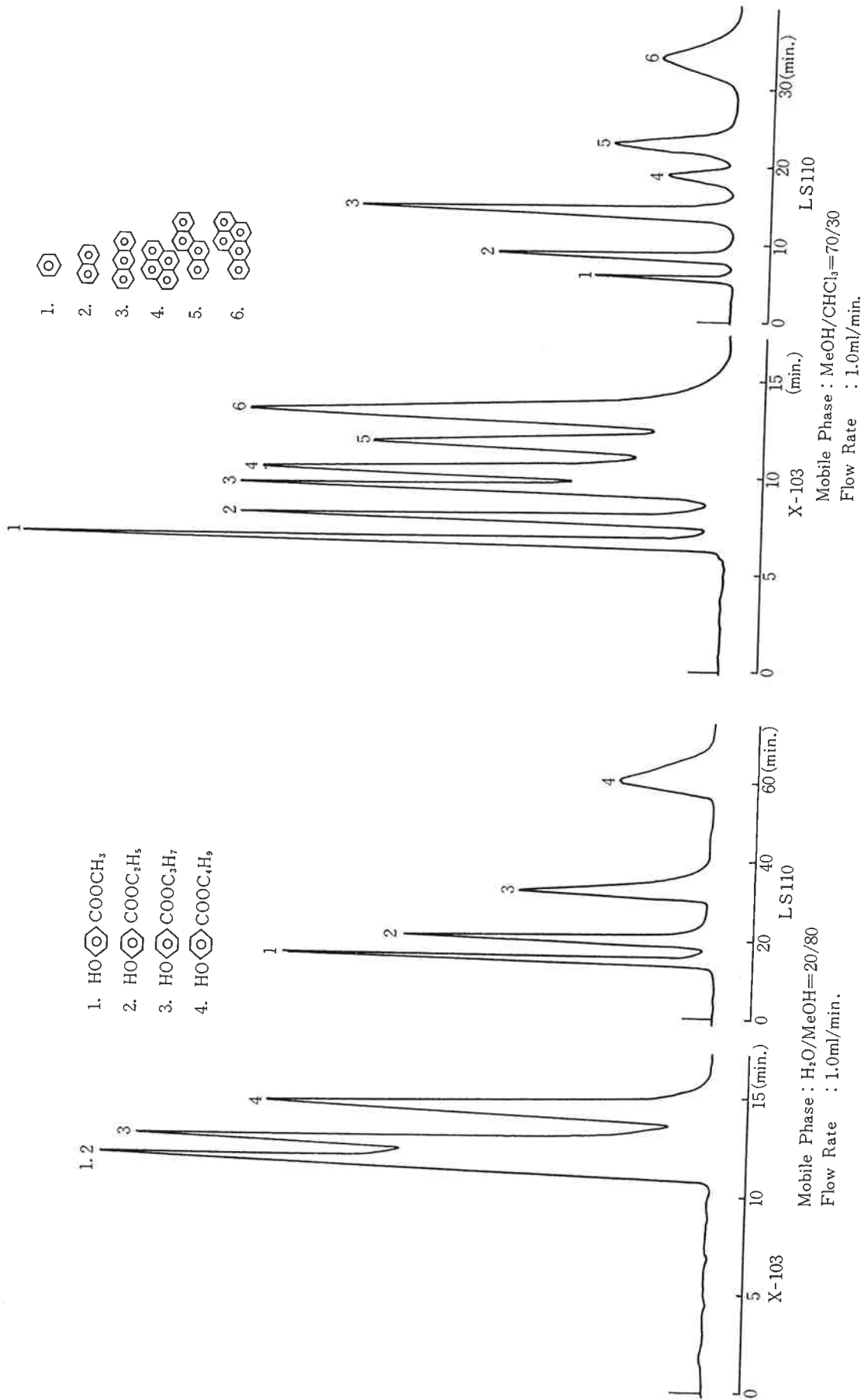


Fig. 7 Separation of heterocyclic compounds



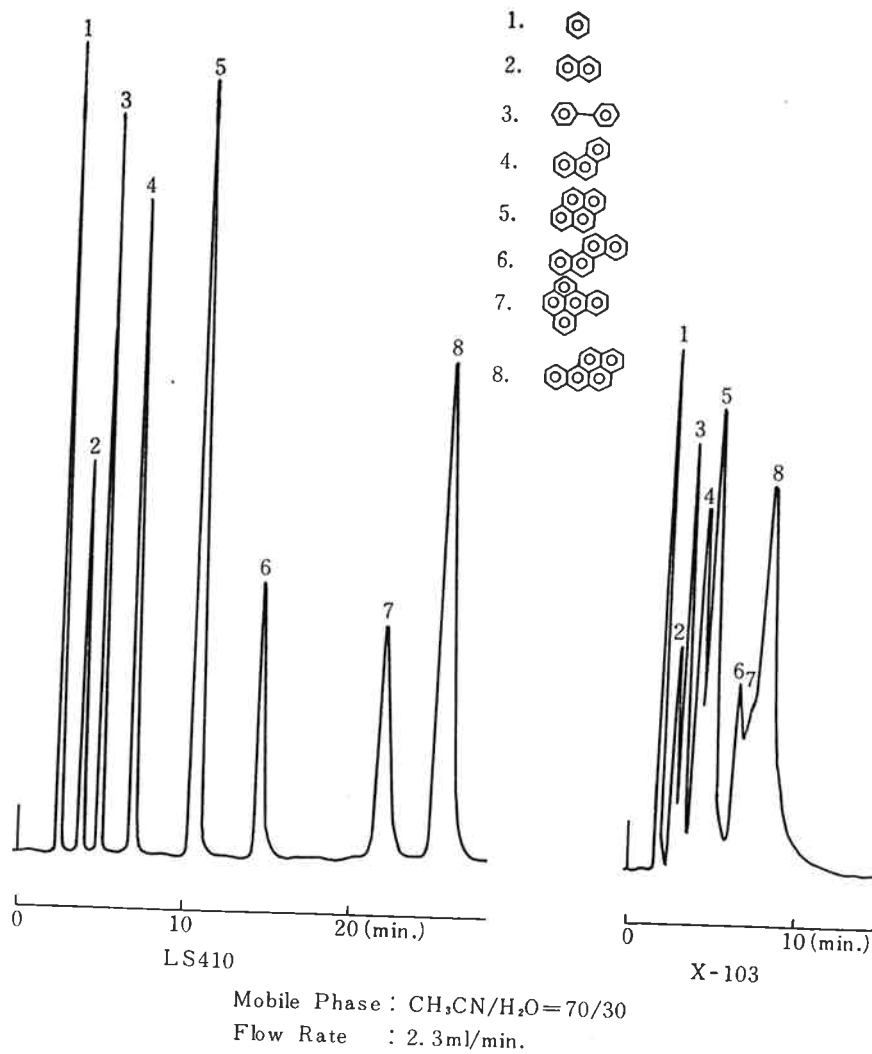


Fig. 10 Separation of fused-ring aromatics

[3] X-103とLS150, LS160及びLS170の比較
 X-103よりも極性の大きいLS150, LS160及びLS170とX-103との比較を順相系で行なった。分離例をFig. 11~13に示す。LS150, LS160, LS170

と極性が大きいゲルの方が、キャパシティーファクターは大きくなってゆくが、X-103はLS170よりも大きくなっており、順相系での測定では、ポラスポリマーゲル中最も良い分離を示している。

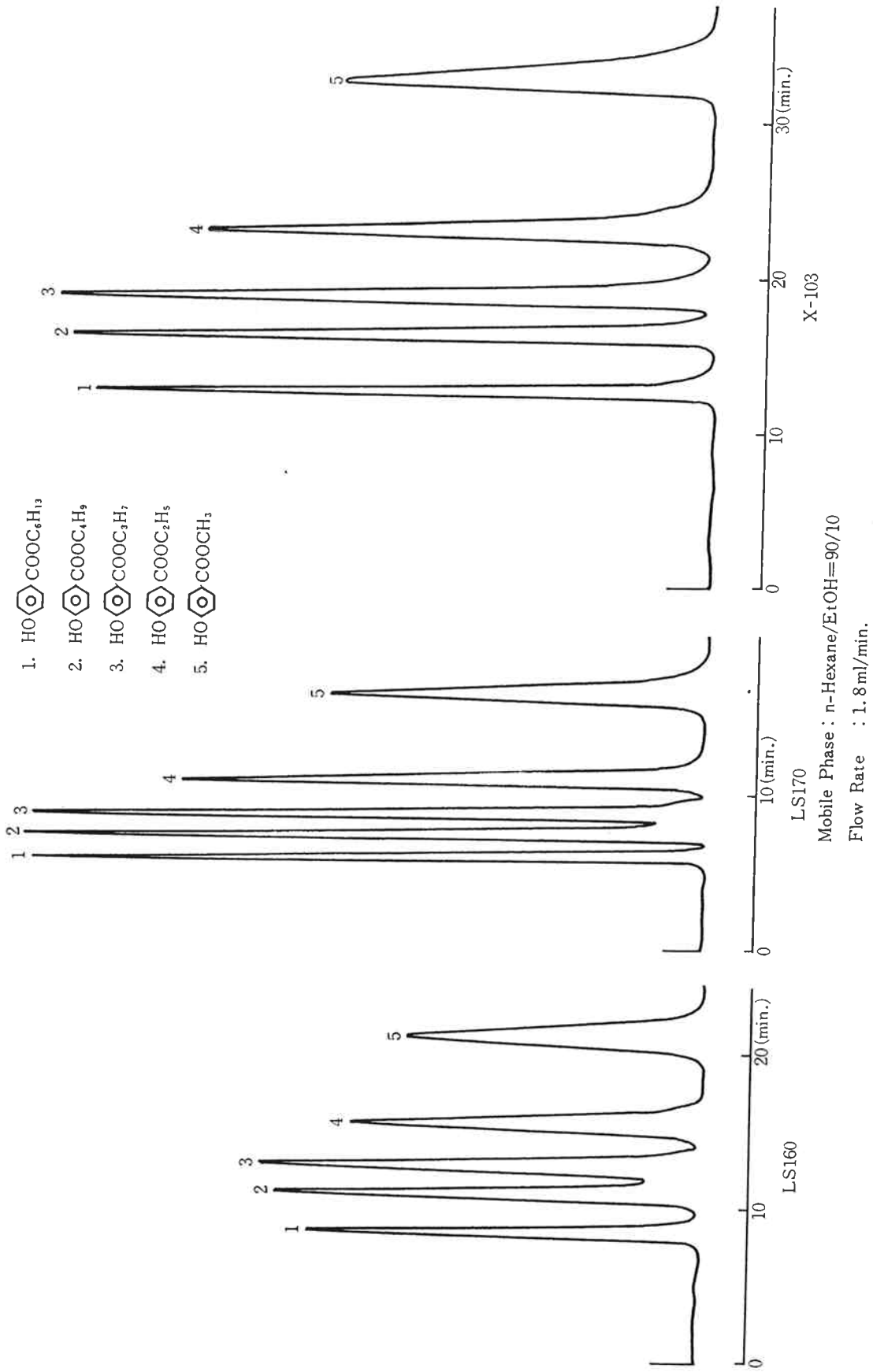


Fig. 11 Separation of *p*-hydroxybenzoic acid alkyl esters

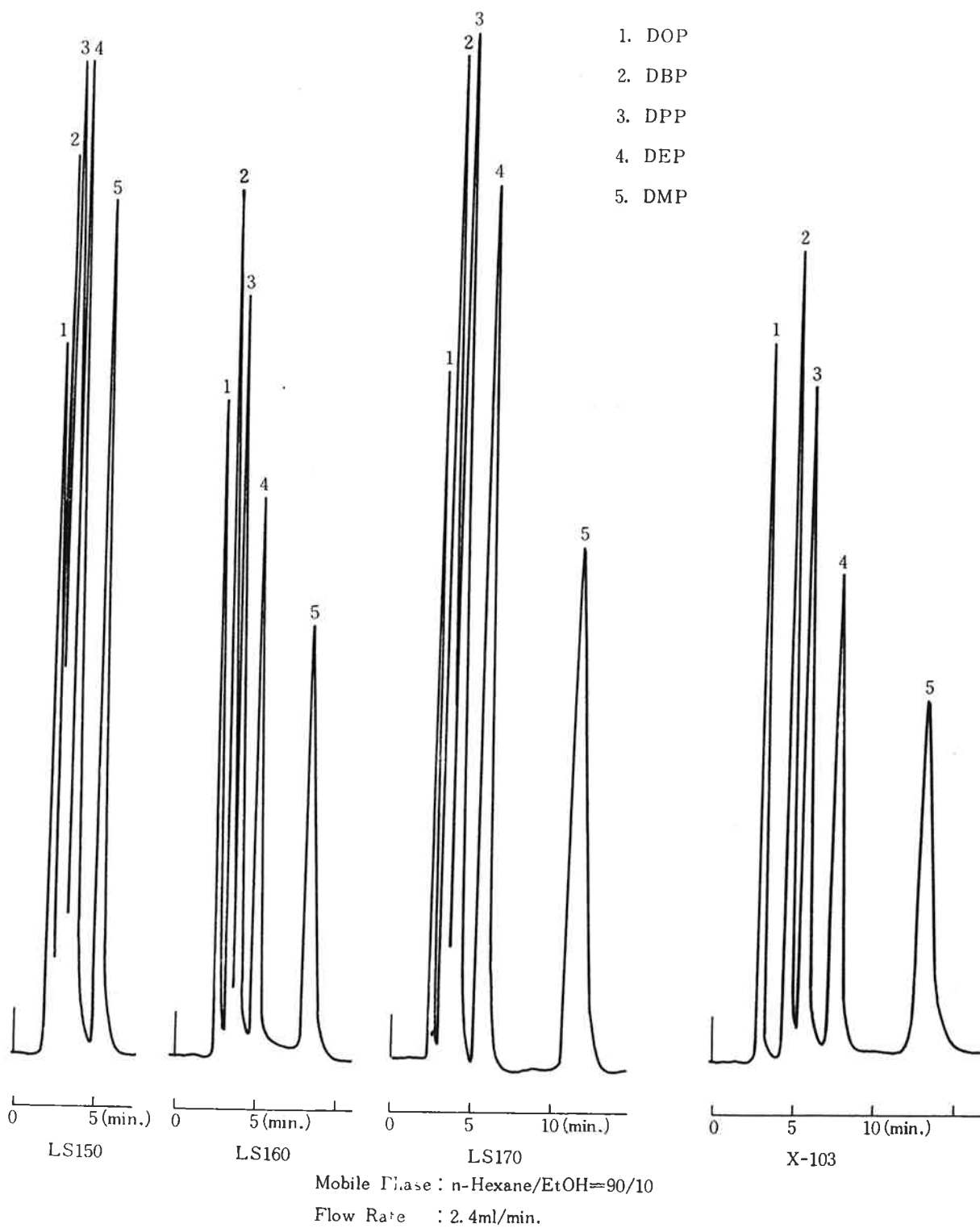


Fig. 12 Separation of phthalic acid alkyl esters

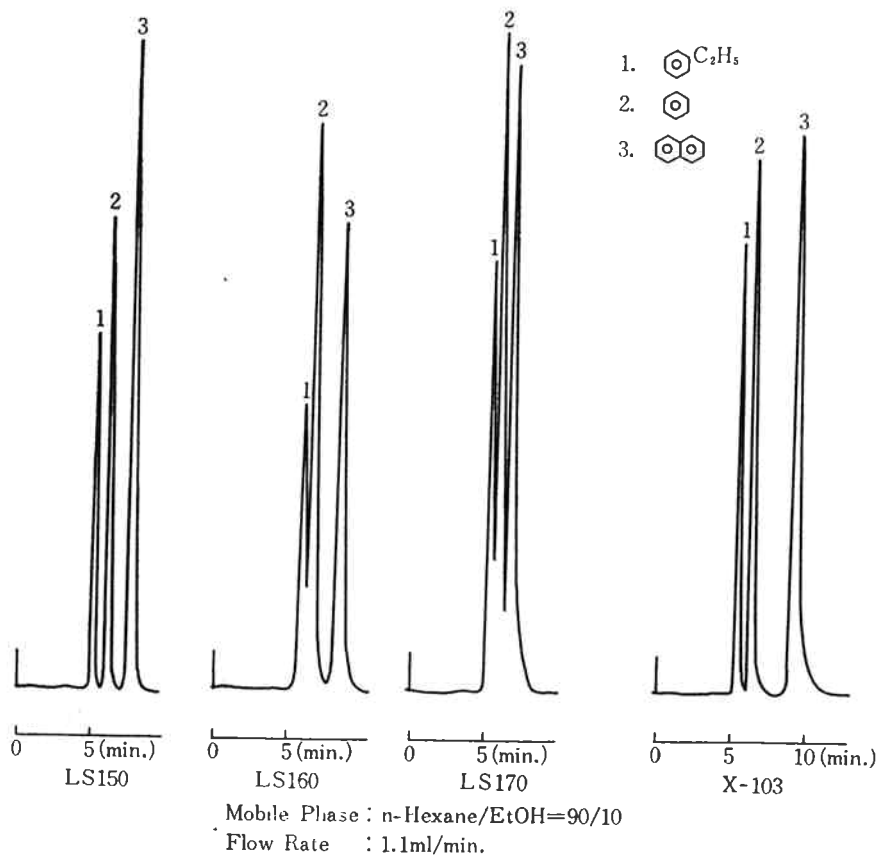


Fig. 13 Separation of aromatic compounds

〔4〕 水溶液系でのクロマトグラフィー

水溶性試料の分離に多く用いられている LS 160 及び LS 170 の測定条件で X-103 を用い、測定した例を Fig. 14~16 に示す。LS 170 でよく分離できる試料は、

X-103 ではほとんど分離できないが、LS 160 で分離されている水溶性ビタミン類では、X-103 の分離の方がすぐれている。

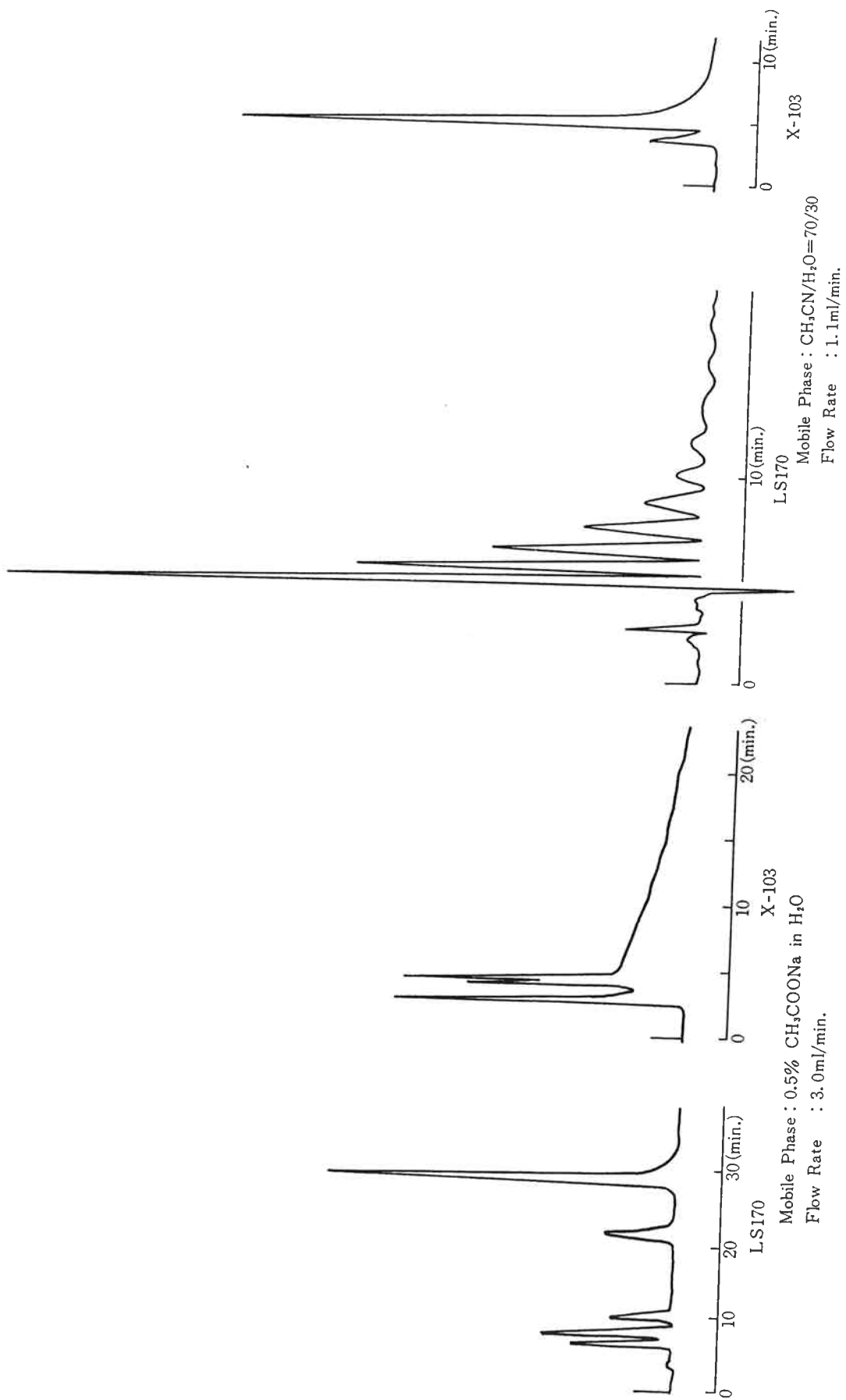


Fig. 14 Separation of condensation products of naphthalene sulfonic acid with formaldehyde

Fig. 15 Separation of oligosaccharide

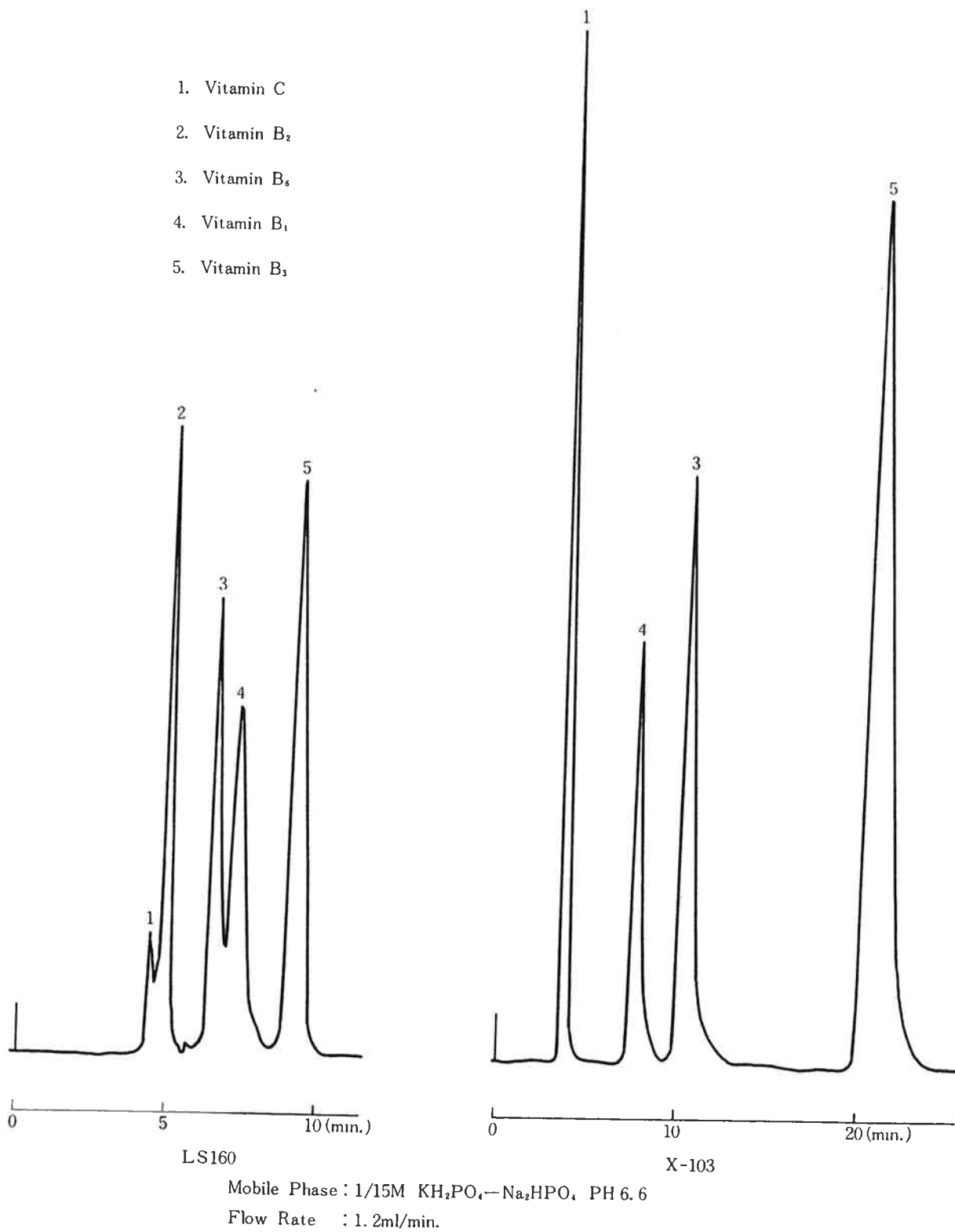


Fig. 16 Separation of water soluble vitamins

〔5〕 含窒素化合物の分離

今までの測定結果で X-103 は窒素を含む化合物の分離に好結果が得られているので、以下の含窒素化合物を測定して見た。

(1) 芳香族アミン

固定相に LS 110, LS 120 及び X-103 の3者を選び、移動相に H₂O/MeOH=30/70 を使用し、芳香族アミンの分離を調べた所、Fig. 17 に示すように、LS 120

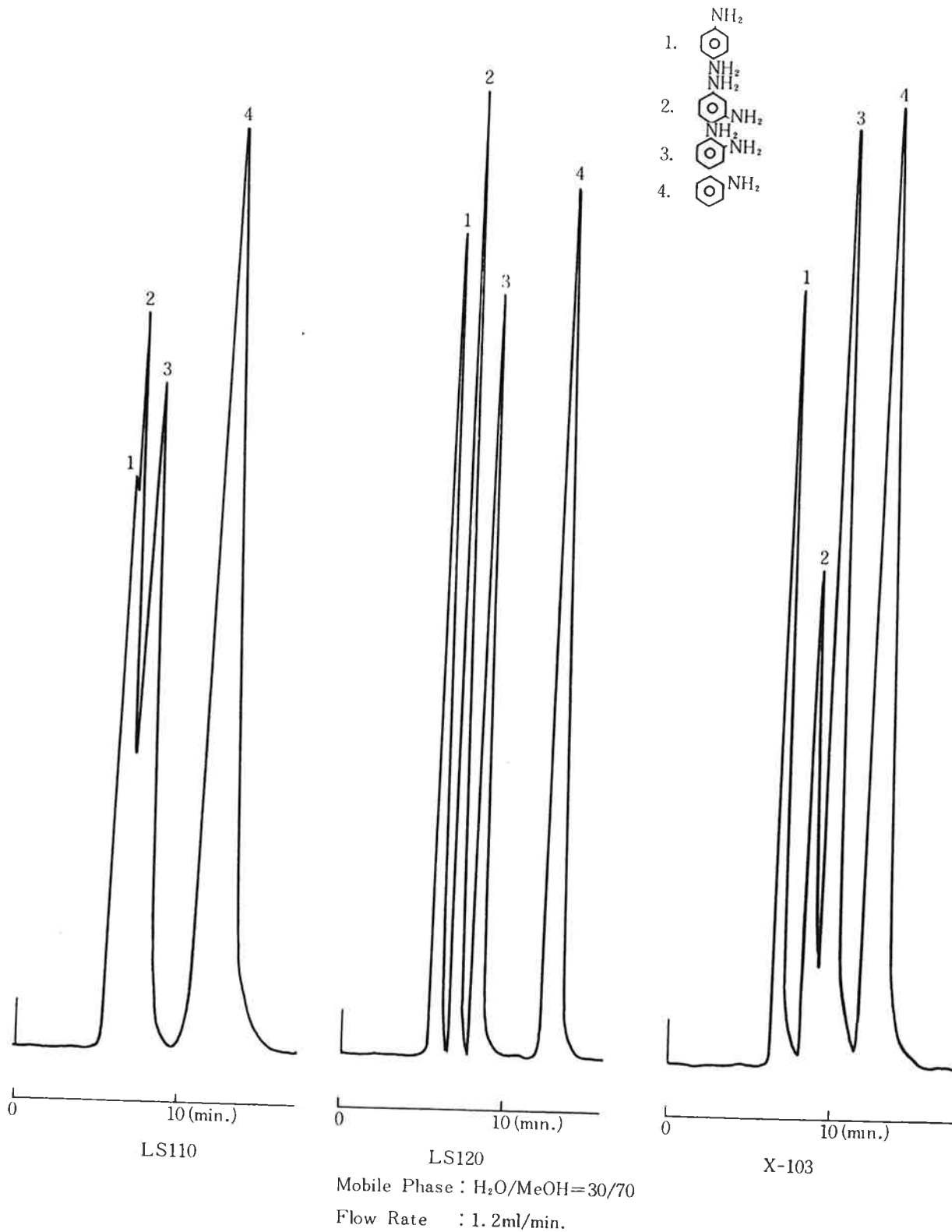


Fig. 17 Separation of aromatic amines

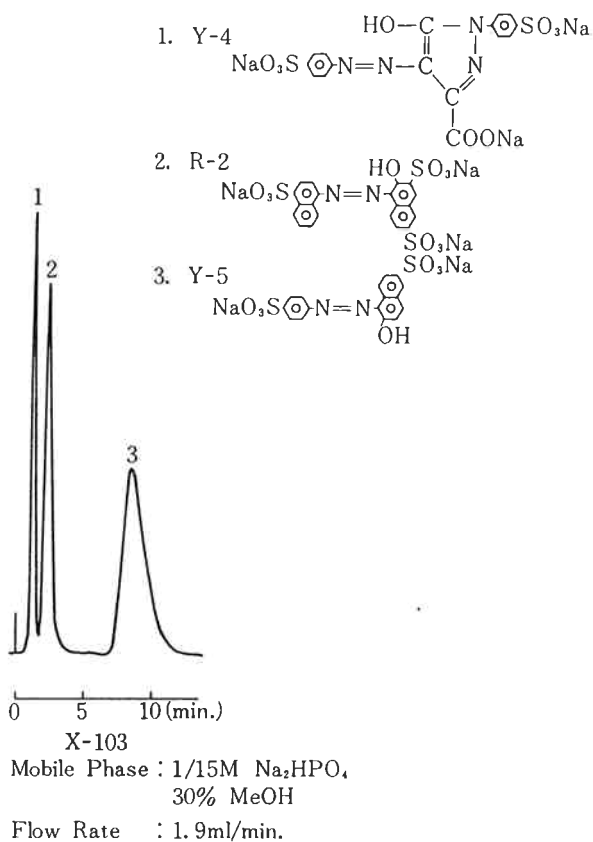


Fig. 18 Separation of synthetic coloring reagents

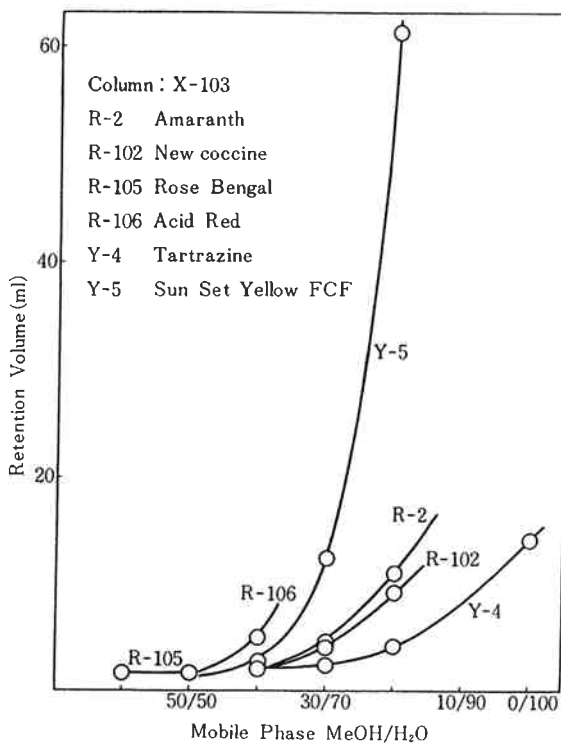


Fig. 19 Relationship of retention volume and MeOH % in mobile phase

が最も良い分離を示したが、X-103でも十分使えそうである。

(2) 合成着色剤

X-103による合成着色剤の分離を Fig. 18 に示す。また合成着色剤の保持容量と移動相中の MeOH の割合との関係を Fig. 19 に示す。いずれの物質も MeOH の割合の増加とともに、保持容量は小さくなっていく。

(3) 水溶性ビタミン類

3-[4]での測定では、ビタミン B₂ 及びビタミン B₁₂ はキャパシティファクターが大きく Fig. 16 の条件では、分離させることができなかった。そこで、ビタミン B₂ 及びビタミン B₁₂ を早く溶出させるために移動相に

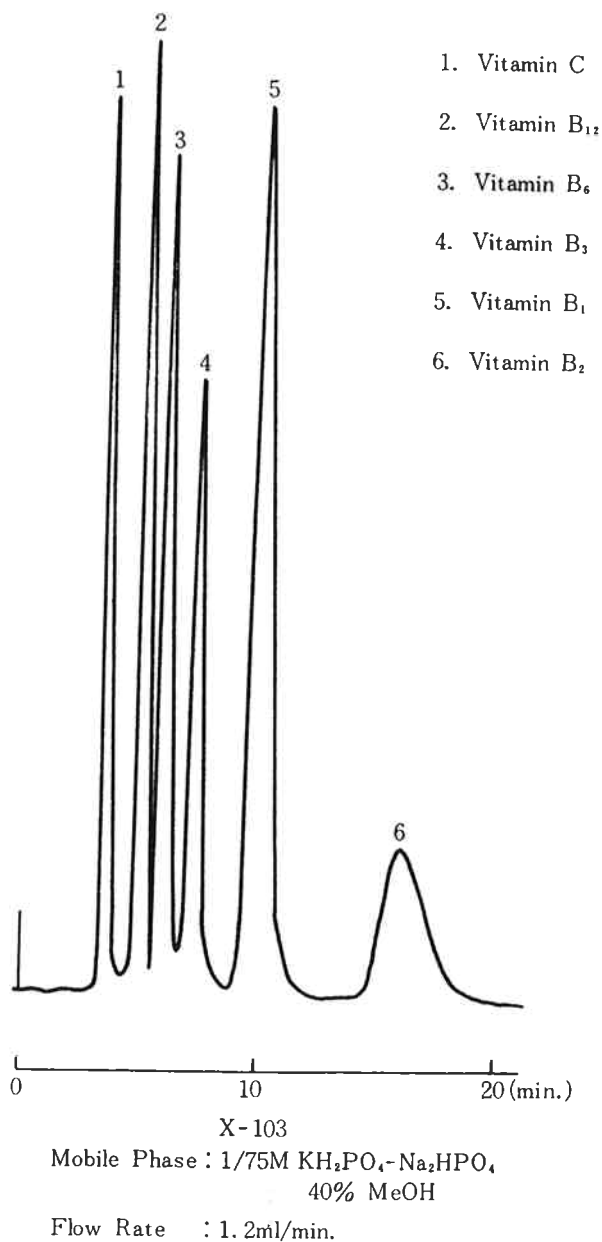


Fig. 20 Separation of water soluble vitamins