

G-column を上手に使うために

G-column

Large-bore open tubular column for GC Since 1987.

G-column の概要

仕様と構成

種類

パッキングカラム、キャピラリーカラムとの比較

耐久性

G-column の接続

G-column の組立

ガスクロマトグラフへの接続

G-column の選択

液相の選択

膜厚の選択

長さの選択

分析のコツ

キャリアーガス

コンディショニング

カラム温度

注入量

保管

保持時間一覧

G-column の使用上の注意

カラム別の注意

トラブル対策

G-column の概要

1. G-column の概要

1.1 特徴

G-column は内径1.2 mmのパイレックスガラスカラムの内面に液相を化学結合させたガスクロマトグラフィー用カラムです。キャピラリーカラムと同じ中空構造を持ちながら大口径であるため、従来のパックドカラム及びキャピラリーカラムにないユニークな特徴を持ちます。

ほとんどのガスクロマトグラフに取り付けることができるため、分析の目的によってG-column とパックドカラム及びキャピラリーカラムとを使い分けることが可能です。最長40 mと長いため、パックドカラムに比較してはるかに理論段数が高く、高分離の分析ができます。キャピラリーカラムでは困難な大量試料注入はG-column の得意な分析で、高精度の定量分析が可能です。G-column は内径1.2 mmの大口径なので大量注入が可能で、試料濃縮といった前処理が簡素化できます。試料はスムーズにカラム内に導入されるので熱分解しやすい物質の分析に最適です。

液相は化学結合しているためブリーディングが少なく、不活性化処理されたカラム内面と化学結合型の液相は長期間安定、保持係数のバラつきも少なく、アルコール、酸、アミン等の吸着もないので、多くの化合物を同一カラムで分析することができます。

1.2 仕様と構成

(1) 仕様

G-column
内径：1.2 mm
外径：1.6 mm
長さ：40 m, 20 m, 10 m※1-1
液相：化学結合型
材質：耐熱ガラス

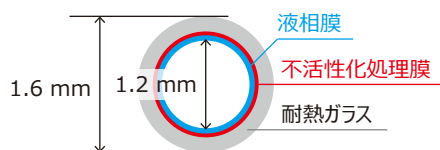


Fig.1-1 G-column 断面SEM画像と構成

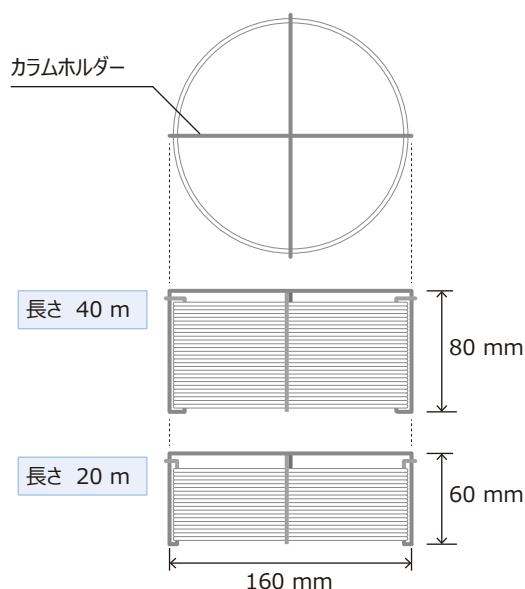


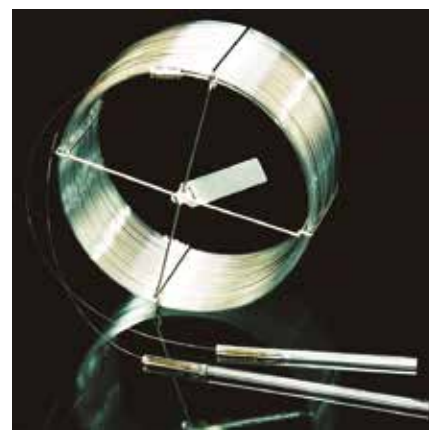
Fig.1-2 G-column のサイズ

(2) 構成

G-column は両端にリードキャピラリーを接続し、リードキャピラリーを介してガスクロマトグラフに取り付けます。カラムとリードキャピラリーとの接続部にはステンレス製ジョイント及びフェラルを使用しています。

G-column 本体との接続
・ ステンレス製ジョイント
・ フェラル(材質：グラファイト入りポリイミド樹脂)
・ リードキャピラリー※1-2(材質：フューズドシリカキャピラリーチューブ、ポリイミド樹脂コーティング)
ガスクロマトグラフとの接続
・ ワンタッチインサート※1-2(材質：耐熱ガラス)

※1-1 G-100, G-205のみです。
※1-2 不活性化処理済です。



G-column の概要

1.3 種類

G-column には7種類の液相があり、それぞれ膜厚を選択することができます。無極性から強極性、吸着形を揃えています。一般的な有機溶媒から異性体分析に至るまで様々な分析ができます。(カラムの極性の分類はJIS K 0114:2012を参考にしました)

Table 1-1 G-column の種類(液組成等)

製品	液相組成	相当品	極性	最高使用温度	主な分析用途
G-100	Methyl silicone $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	SE-30, OV-1 OV-101, SP-2100	無極性	280℃※1-3	一般分析 溶剤分析
G-205	5% Phenyl methyl silicone $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{95\%} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{5\%}$	SE-52 SE-54	微極性	310℃※1-3	一般分析 溶剤分析
G-230	30% Phenyl methyl silicone $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{70\%} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{30\%}$	OV-61 DC-550	中極性 G-250より低い極性	300℃	微極性化合物分析
G-250	50% Phenyl methyl silicone $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{50\%} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{50\%}$	OV-17	中極性	300℃	ステロイド・医薬品・農薬 等の中極性化合物分析
G-300	Polyethylene glycol $\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_n \text{OH}$	PEG-20M	強極性	220℃	極性化合物分析
G-450	50% Trifluoropropyl methyl silicone $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{50\%} \left[\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{50\%}$	DC-QF-1	中極性	230℃	シス-トランス異性体分析
G-950	Porous polymer	Porapak®Q※1-4	—	200℃	低沸点化合物分析 ガス分析

※1-3 高膜厚(5 μm)は250℃です。

※1-4 Porous Polymerの他にシリコン系の液相を使用しています。通常のPorapak® Qとは若干異なります。

Table 1-2 G-column の種類(膜厚、カラム長さ)

製品	膜厚						
	0.1 μm	0.5 μm	1 μm	2 μm	3 μm	5 μm	25 μm
G-100		20 m, 40 m	10 m, 20 m, 40 m	20 m, 40 m	20 m, 40 m	20 m, 40 m	
G-205	20 m, 40 m	20 m, 40 m	10 m, 20 m, 40 m	20 m, 40 m		20 m, 40 m	
G-230		20 m, 40 m	20 m, 40 m	20 m, 40 m			
G-250		20 m, 40 m	20 m, 40 m				
G-300		20 m, 40 m	20 m, 40 m	20 m, 40 m			
G-450			20 m, 40 m				
G-950							20 m, 40 m

内径: 1.2 mm

G-column の概要

1.4 パックドカラム、キャピラリーカラムとの比較

代表的な仕様のパックドカラム及びキャピラリーカラムと比較しました。

Table 1-3 カラム比較

比較項目	G-column	パックドカラム	キャピラリーカラム	
長さ(m)	40	2	30	25
内径(mm)	1.2	2~3	0.53	0.25
流量設定範囲(mL/min)	10~40	20~60	5~20	0.5~2
理論段数	20000 ○	3000 ×	10000 ○	80000 ◎
液相の固定方式	化学結合 ○	コーティング ×	化学結合 ○	化学結合 ○
ブリードイン	少ない ○	多い ×	少ない ○	少ない ○
試料負荷量	大 ○	大 ○	中 △	小 ×
再現性	高 ○	中 △	高 ○	高 ○
熱分解性物質の分析	最適 ◎	可能 ○	可能 ○	注入口で分解 ×
吸着性物質の分析	良 ○	担体に吸着 ×	良 ○	注入口で吸着 △
ガス分析	最適 ◎	可能 ○	やや困難 △	困難 ×

◎…非常に良い ○…良い △…普通 ×…悪い

(1) パックドカラムとの比較

G-column とパックドカラムの大きな違いは理論段数と吸着性です。パックドカラムはカラム長さ2 mで約3000段の理論段数であるのに対して、G-column はカラム長さ40 mで約20000段あります。

Fig.1-3は、沸点の近いエチルベンゼン、キシレン、スチレンを分析したクロマトグラムです。パックドカラムではスチレン(ピークNo.3)とキシレン(ピークNo.4)が全く分離していないのに対し、G-column では完全に分離し、明らかに分離能が高いことがわかります。

Fig.1-4は、様々な成分を分析したクロマトグラムです。パックドカラムではアルコール(ピークNo.1)、アニリン(ピークNo.3)などの極性物質が担体に吸着するためピークのテーリングが見られますが、G-column は吸着することなく対称性の良いシャープなピークが得られます。

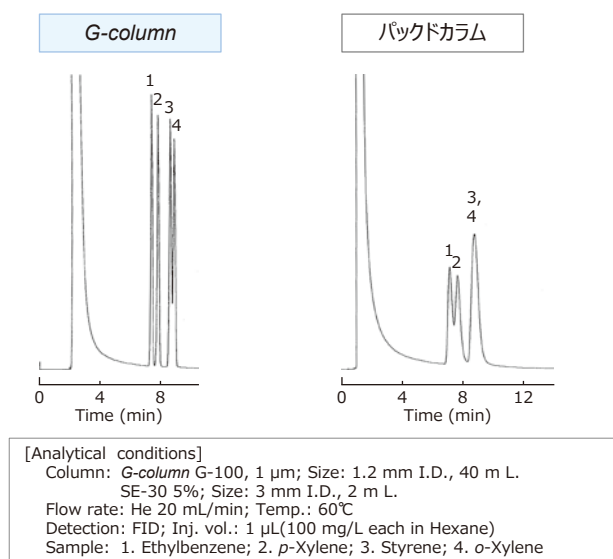


Fig.1-3 パックドカラムとの比較

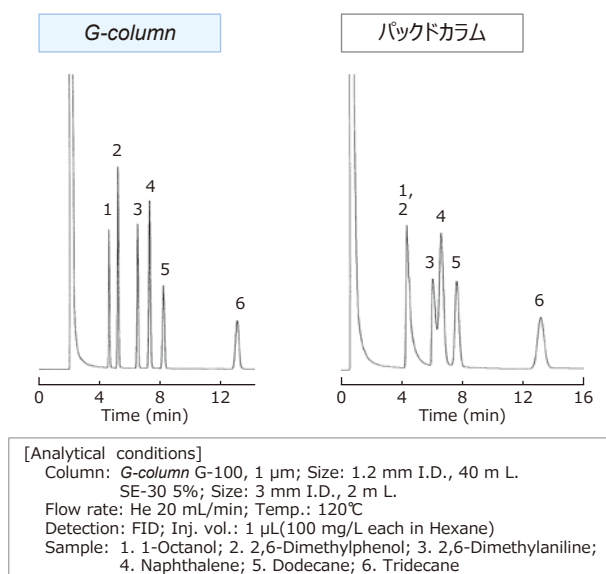


Fig.1-4 パックドカラムとの比較

G-column の種類

(2) キャピラリーカラムとの比較

微量分析では、目的成分のピーク面積を得るために大量の試料を注入する必要があります。一般的なキャピラリーカラムでは、試料がカラム内に入るのに時間を要するために、ピーク幅が広がります。そこで試料の濃縮、又はスプリット分析が必須になります。

G-column はキャピラリーカラムと比較して、カラム断面積が大きいので、注入された試料は速やかにカラムに導入され、溶媒が注入口及びカラム内に滞ることなく溶出します。Fig.1-5※1-5 はG-column と内径0.53 mmのキャピラリーカラムで、トリデカン(ピークNo.6)の保持時間が同じになるようにカラム温度を設定して分析したクロマトグラムです。G-column は、溶媒の切れが良く、各ピークがシャープなため、高感度分析が可能となります。内径0.53 mmのキャピラリーカラムでは、溶媒のテーリングが大きく、ピークの分離が不十分です。

内径が変わると液相量も変わります。同じ膜厚では内径が大きいほど液相量は多くなり、試料負荷量は大きくなります。試料負荷量を超えると、理論段数は急激に低下し保持時間は増加します。このときピークは歪み、対称性が失われます。一般に10%低下した時点のカラムの最大試料負荷量、それ以上を過負荷としています。Fig.1-6※1-5 は、ナフタレンを50 ng注入したときの理論段数と保持時間を100%として各濃度での維持率を示したグラフです。理論段数及び保持時間の変化が少ない G-column はキャピラリーカラムより試料負荷量が大きいことがわかります。

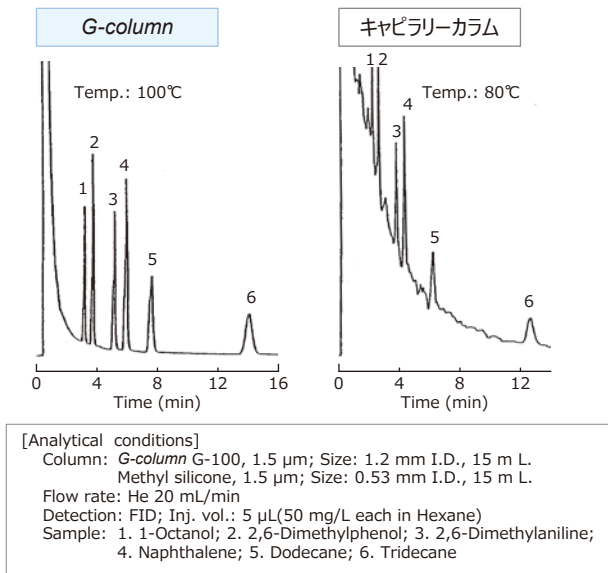


Fig.1-5 キャピラリーカラムとの比較

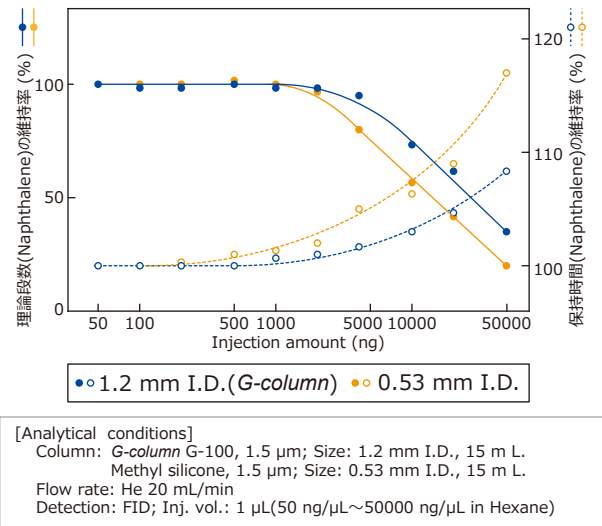


Fig.1-6 試料量に対する理論段数と保持時間

G-column は10~20 mL/minのキャリアーガスを流すことができるため、大量注入した試料はスムーズにカラム内に導入されます。

Fig.1-7は、ヘッドスペース法により日本酒香气成分を分析したクロマトグラムです。大口径で試料負荷量大きいG-column は大量注入された成分は速やかにカラム内へ導入されるので主成分のピークの切れが良くなります。また高理論段数のため、微量成分はシャープなピークで検出されます。

このような全量注入による微量分析はキャピラリーカラムでは困難です。全量注入できるG-column が最も得意とする分析です。

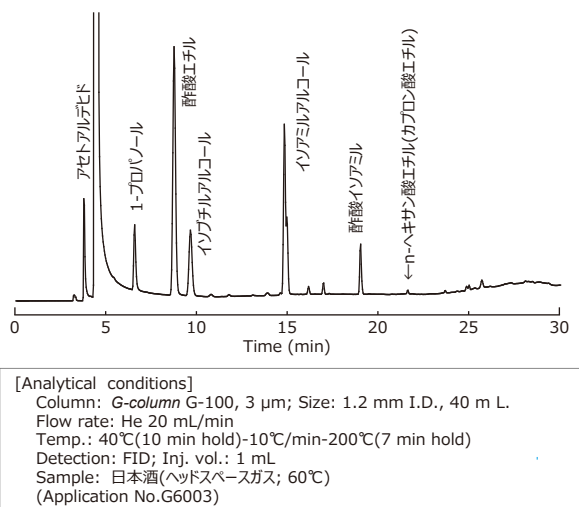


Fig.1-7 大量注入例(日本酒香气成分)

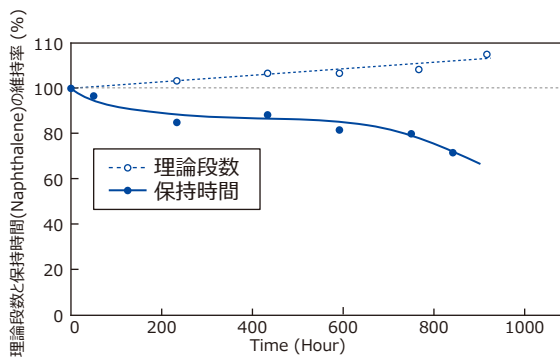
※1-5 G-100、膜厚1.5 μm、カラム長さ15 mは、比較のために特別に作成したものです。製品ラインアップにはございません。

G-column の概要

1.5 耐久性

液相が加熱によって気化し、カラムより徐々に流出する現象をブリーディングといいます。カラムの最高使用温度を越えて分析すると、過剰なブリーディングが起こり、ベースラインが上昇します。パックドカラムのように、コーティングしただけの液相では過剰の加熱により容易に剥がれてしまいますが、G-column は、均一に化学結合されている液相であるため、ブリーディングが少なく、熱にも安定です。

Fig.1-8は、G-column を350℃(G-100の最高使用温度は280℃)で連続使用したときの、理論段数と保持時間の維持率を示したグラフです。このような過酷な条件でも長時間初期性能を維持しています。また、キャピラリーカラムと比較し液相量が多いため、試料に起因するカラムの汚染及び劣化に強いのも、G-column の特徴です。



[Durability test conditions]
Column: G-column G-100, 1 μm ; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Temp.: 350°C

[Analytical conditions]
Flow rate: He 20 mL/min
Temp.: 120°C; Detection: FID; Sample: Naphthalene

Fig.1-8 熱耐久性試験

G-column の接続

2. G-column の接続

2.1 G-column の組立

G-column は両端にリードキャピラリー(フューズシリカキャピラリー)を接続し、このリードキャピラリーを介してガスクロマトグラフに取り付けます(Fig.2-1)。

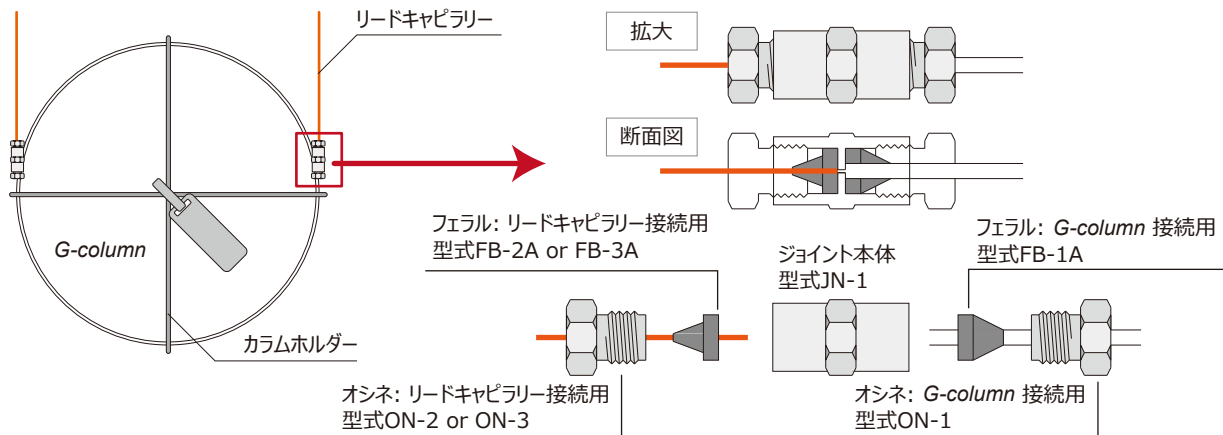
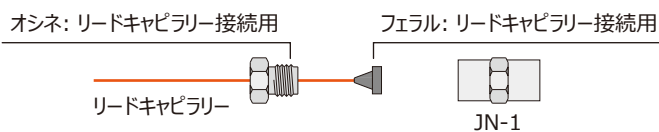


Fig.2-1 G-column 全体図と接続部拡大図

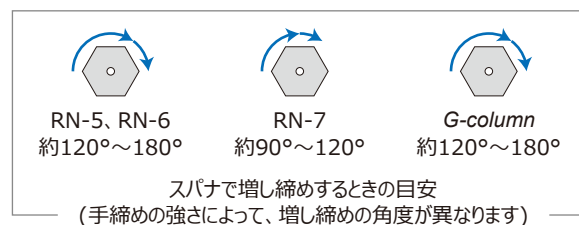
Fig.2-2に、接続部分の組立を示します。G-column はガラス製です。組立の際は無理な力を加えないように注意してください。オシネ、フェラルを通した後にG-column、リードキャピラリーの先端を正しく直角に整えます。フェラルに通す際にグラファイトの破片が中に入ったまま接続すると、キャリアーガスの流れを妨げたり試料成分を吸着したりして分析に影響を及ぼします。リードキャピラリーを切断するには、市販のキャピラリーカッターを使用してください。G-column を切断するには、市販のキャピラリーカッター・やすりで傷を入れ、ガラス管を切断する要領で、両端を持ち軽く引っ張ります。

リードキャピラリーは3種類あります。リードキャピラリーの内径によって、リードキャピラリー接続用のオシネ、フェラル、ワンタッチインサートを変える必要があります。(2.3 リードキャピラリーの種類 参照)。

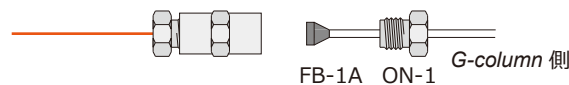
- ① リードキャピラリーにオシネ(型式ON-2 or ON-3)、フェラル(型式FB-2A or FB-3A)を通し、リードキャピラリーの先端を直角に整え、先端がジョイント本体(型式JN-1)の中央の壁に接するように、手で接続します。



- ② リードキャピラリーを引っ張ったとき、抜けない程度にスパナ(6 mm)で増し締めします。



- ③ G-column 側にオシネ(型式ON-1)、フェラル(型式FB-1A)を通し、G-column の先端を直角に整え、先端がジョイント本体の中央の壁に接するように、②のジョイント本体を手で接続します。



- ④ G-column とジョイント部分を持って、ジョイント部分が回らない程度にスパナ(6 mm)で増し締めします。



Fig.2-2 G-column とリードキャピラリーの接続方法

G-column の接続

2.2 ガスクロマトグラフへの接続

G-column はキャピラリーカラム専用ガスクロマトグラフ、パッドカラム専用ガスクロマトグラフを問わず、G-column が収まるオープンならば、ほとんどのガスクロマトグラフで使用することができ、取り付け方法も簡単です。

G-column がオープンの中心になるよう、ガスクロマトグラフのオープンメッシュ部分にカラムハンガーを水平に取り付けます。カラムオープンの壁に触れないよう、ジョイント部に負荷がかからない位置に据え付けてください。

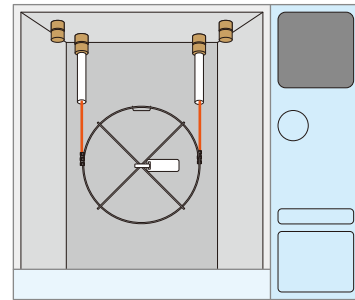


Fig.2-3 ガスクロマトグラフへの据付例

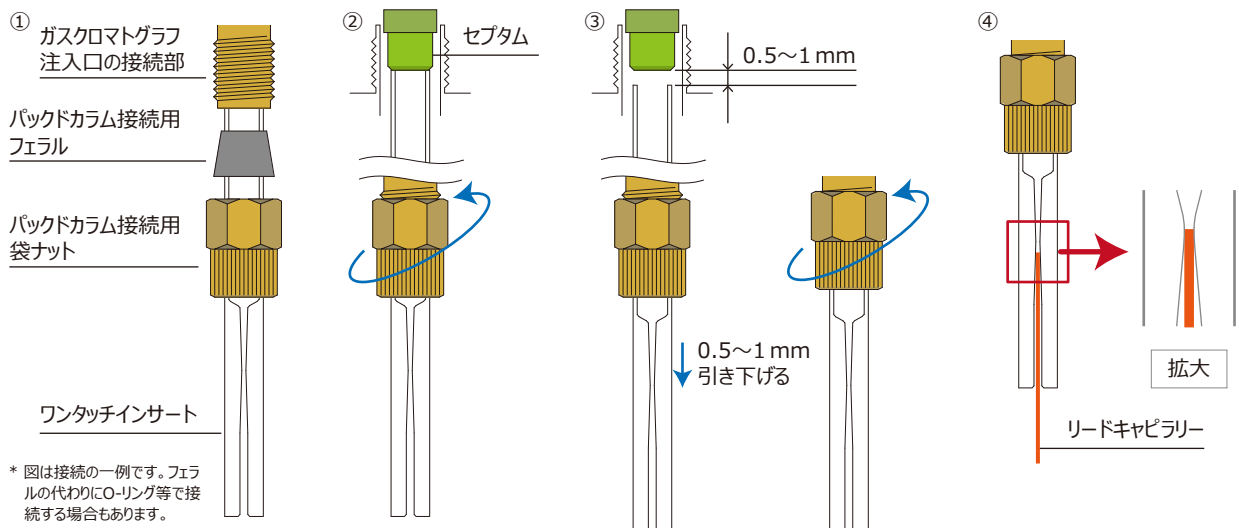
(1) キャピラリーカラム専用ガスクロマトグラフへの接続

リードキャピラリーをガスクロマトグラフ付属のキャピラリーカラム接続用袋ナットとフェラルで、キャピラリーカラムと同様に取り付けます。試料注入方式をスプリットレスにし、キャリアーガスの設定を10~20 mL/minにします。ガスクロマトグラフ付属のカラム接続用フェラルは以下を使用してください。

- 型式RN-5: 内径0.25 mm キャピラリーカラム接続用フェラル
- 型式RN-6: 内径0.32 mm キャピラリーカラム接続用フェラル
- 型式RN-7: 内径0.53 mm キャピラリーカラム接続用フェラル

(2) パッドカラム専用ガスクロマトグラフへの接続

ワンタッチインサートを用いて接続します(Fig.2-4)。ガスクロマトグラフとの簡便な取付けが可能です。ワンタッチインサートはガスクロマトグラフ付属の袋ナットとフェラル等でパッドカラムと同様に取付けます。リードキャピラリーをワンタッチインサートに挿し込むだけで、リードキャピラリーのポリイミド樹脂の被膜がパッキングの役割をし、ワンタッチインサートの内壁と密着します。



* 図は接続の一例です。フェラルの代わりにO-リング等で接続する場合があります。

- ① 注入口側のワンタッチインサートにガスクロマトグラフ付属のパッドカラム接続用袋ナットとフェラルを通し、カラムオープン側からガスクロマトグラフの注入口へ挿し込みます。
- ② ワンタッチインサートの先が、セパタムに当たるまで挿し込み、袋ナットを仮締めします。
- ③ キャリヤーガスの流路を確保するために、ワンタッチインサートを0.5~1 mm引き下げて、その位置で袋ナットを固定します。同様に検出器側のワンタッチインサートを①~②の要領で取り付け、隙間を空けずに袋ナットを固定します。
- ④ G-column に接続しているリードキャピラリーをワンタッチインサートに挿し込みます。リードキャピラリーは、ワンタッチインサートの狭くなった部分で止まります。

Fig.2-4 ワンタッチインサートによる接続方法

G-column の接続

2.3 リードキャピラリーの種類

Table 2-1 リードキャピラリーの種類

型式	内径	特徴
RN-5	0.25 mm	<ul style="list-style-type: none"> 柔軟性が高く、取扱いが容易 大量注入では、カラムへの試料導入が滞り、早く溶出する成分のピーク形状が悪くなる場合がある
RN-6	0.32 mm	<ul style="list-style-type: none"> 柔軟性が高く、取扱いが容易 RN-5と比較し、ワンタッチインサートに挿し込んだときのフィット感が分かりやすい 大量注入では、カラムへの試料導入が滞り、早く溶出する成分のピーク形状が悪くなる場合がある
RN-7	0.53 mm	<ul style="list-style-type: none"> RN-5、RN-6に比較し柔軟性が低い 大量注入では、カラムへの試料導入がスムーズなため、ピークの切れが良くなる

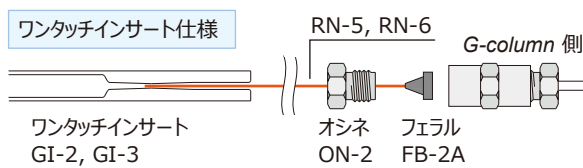


Fig.2-6 RN-5, RN-6の場合の部品

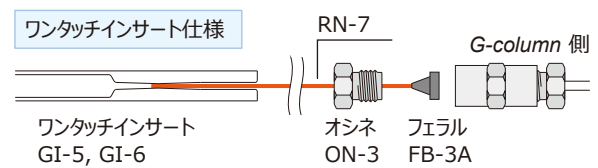


Fig.2-7 RN-7場合の部品

G-column の選択

3. G-column の選択

G-column に限らず分析対象に応じてカラムを選択することは、より良い分析結果を得るために必要なことです。試料の組成、カラムの使用温度範囲、参考データの有無、汎用性など考慮した上で、使用目的に合ったカラムを選択します。

目的成分と近接する成分がどの位分離しているかを示す数値として分離度があります。2つの試料成分ピークの間隔度 R (Resolution)は次の式で示されます。

$$R = 2 \times \frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2} \quad \dots(\text{式3-1})$$

このとき $R=1.5$ 以上で2つのピークは完全に分離(ベースライン分離)していることを示します。実用上は $R=1$ であればほぼ定量に支障はありません。

理論段数 N (Number of theoretical plates)は、式3-2(半値幅法)で示されます。

$$N = 5.54 \times \left(\frac{t_R}{W_{0.5h}} \right)^2 \quad \dots(\text{式3-2})$$

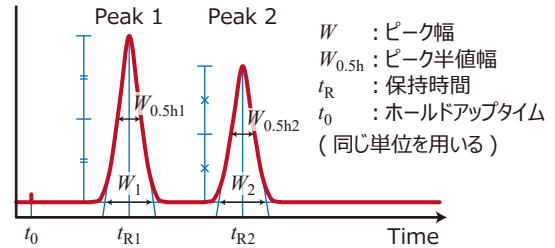


Fig.3-1 クロマトグラムを示す係数

隣接する2つのピーク幅が等しいとき、式3-1を理論段数 N 、分離係数 α 、保持係数 k で示すと、式3-3になります。

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k}{k+1} \right) \quad \dots(\text{式3-3})$$

分離度 R を得るためには、理論段数 N 、分離係数 α 、保持係数 k の各項について検討します。

3.1 液相の選択

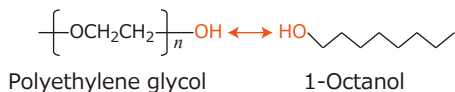
原則として保持時間は各成分の沸点順になります。これに液相との相互作用が加わり保持時間が決定されます。液相を変えると各試料成分の保持時間 t_R は変化し、 α 項が大きく変化します。カラムの選択で一番重要なパラメータは的確な液相の選択になります。相互作用には主に以下の因子があります。

水素結合	極性	π - π 相互作用
------	----	--------------------

Fig.3-2は、様々な成分を分析したクロマトグラム、Fig.3-3は、Fig.3-2で得られた保持挙動をグラフに示したものです。各液相の組成と極性(Table 1-1)と、試料の保持挙動の仕組みを理解することで、最適分析条件を検討するための液相選択の手がかりとなります。

(1) 水素結合

水素結合は液相と試料との相互作用で最も強い因子です。G-300におけるオクタノール(ピークNo.1)とジメチルフエノール(ピークNo.2)の保持が著しく大きいのは、液相のポリエチレングリコール末端のヒドロキシ基と試料成分の持つヒドロキシ基の相互作用によるものです。アルコールのように、官能基にヒドロキシ基を持つ物質の保持を大きくするには、G-300を選択します。



(2) 極性

一般に分析対象物質の極性に近い液相を選択します。

G-column では、G-100が無極性であり、G-205、G-230、G-250、G-300の順に極性が強くなり、無極性物質の分析ではG-100、強極性物質にはG-300がよく使われます。無極性カラムのG-100は沸点差が大きい物質の分離に適しています。沸点差が小さい物質では極性カラムを用います。ジメチルフエノール(ピークNo.2)とジメチルアニリン(ピークNo.3)の極性物質は液相の極性が強くなるほど保持が大きくなり、逆に無極性のドデカン(ピークNo.5)、トリデカン(ピークNo.6)は液相の極性が強くなるほど保持が小さくなります。一般に無極性カラムの方が耐熱性が高く、昇温分析時のベースラインのドリフトが小さくなります。高感度分析には無極性カラムが適しています。

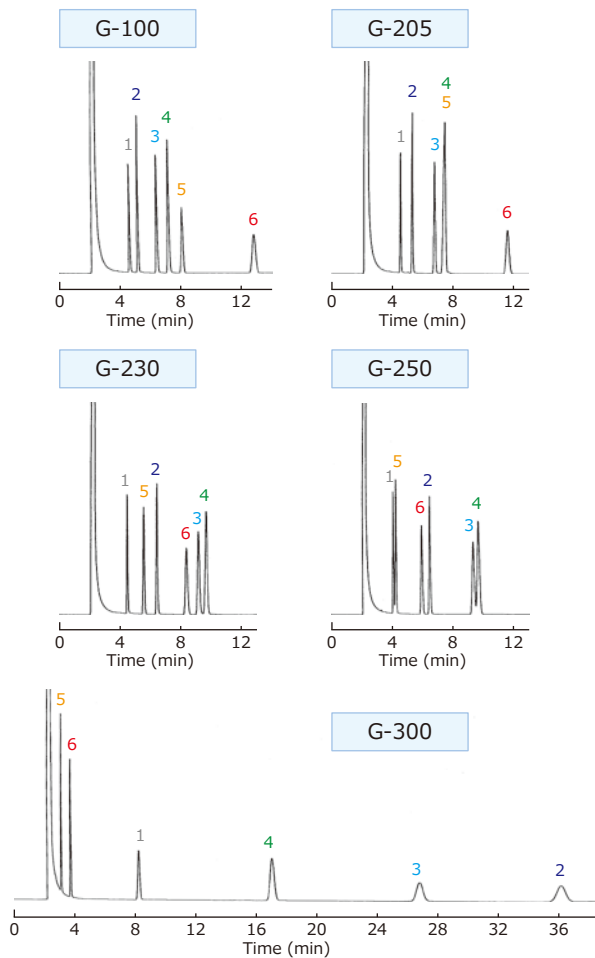
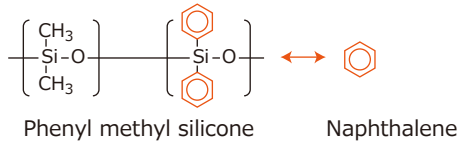
一般的な液相の極性を数値化したものに、McReynolds数^{※3-1}があります。液相の極性を数値として把握でき、液相の選択を定量的に行うことができます。このように液相と試料成分の極性の関係を理解しておくことで保持挙動を予想することができます。

※3-1 McReynold's Constant. ある液相において、5つの分析種(Benzene, 1-Butanol, 2-Pentanone, 1-Nitropropane, Pyridine)の各保持指標と、Squaleneにおける各保持指標を引いて得られた5つの総和で定義される。McReynolds数が大きいほど極性が強い。

G-column の選択

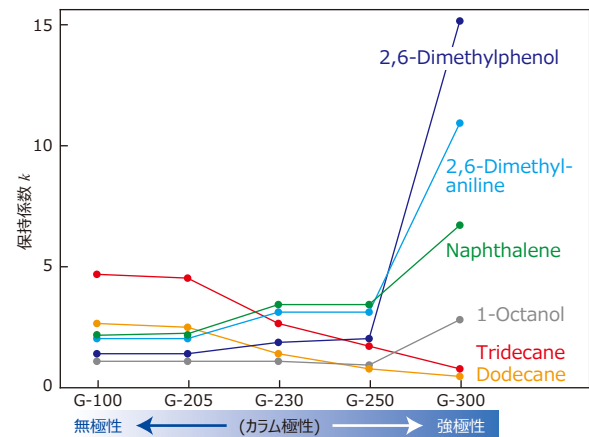
(3) π - π 相互作用

液相の芳香環と試料の芳香環が互いに π 電子を介した π - π 相互作用により保持が特異的に増大します。G-205、G-230、G-250は順に5%、30%、50%のフェニル基を含む液相です。無極性物質のナフタレン(ピークNo.4)が極性物質のジメチルフェノール(ピークNo.2)及びジメチルアニリン(ピークNo.3)と同じような挙動を示すのは、液相のフェニル基との π - π 相互作用によるものです。



[Analytical conditions]
 Column: G-column, 1 μ m; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
 Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 120°C
 Detection: FID; Inj. vol.: 1 μ L(100 mg/L each in Hexane)
 Sample: 1. 1-Octanol; 2. 2,6-Dimethylphenol; 3. 2,6-Dimethylaniline;
 4. Naphthalene; 5. Dodecane; 6. Tridecane

Fig.3-2 液相の種類の違いによる保持挙動



[Analytical conditions]
 Column: G-column, 1 μ m; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
 Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 120°C
 Detection: FID; Inj. vol.: 1 μ L(100 mg/L each in Hexane)

Fig.3-3 液相の種類の違いによる保持挙動

(4) 液相の選択(まとめ)

一般に試料成分の極性と近い液相を選択します。未知試料を分析するときは、まずG-100(無極性カラム)を用いて試料の沸点で分離を試みます。保持時間及び各成分の分離状態、ピーク形状を確認し、最適な分析温度を導きます。沸点で区別できない試料(ほとんど同じ沸点の成分)には、液相を変えて検討すると、一般に良い結果が得られます。

G-column の選択

3.2 膜厚の選択

(1) 膜厚と保持時間

Fig.3-4は、膜厚の違うカラムで分析したクロマトグラムです。Fig.3-5は、Fig.3-4で得られた保持挙動をグラフに示したものです。膜厚が厚くなると保持時間は大きくなります。

中空カラムの場合、膜厚 d_f とカラム内径 d_i が保持に及ぼす影響を相対 β として表します。

$$\beta = \frac{d_i}{4 d_f} \quad \dots(\text{式3-4})$$

分配係数 K は試料と液相及びカラム温度によって決まる定数です。ある試料の保持係数 k のとき、式3-5になります。

$$K = \frac{\text{液相中の試料濃度}}{\text{気相中の試料濃度}} = k \beta \quad \dots(\text{式3-5})$$

式3-4、式3-5より、

$$k = \frac{K \cdot 4 d_f}{d_i} \quad \dots(\text{式3-6})$$

ある試料の保持時間 t_R 、保持係数 k 、のとき、

$$t_R = t_0 (k + 1) \quad \dots(\text{式3-7})$$

式3-6、式3-7より、式3-8となります。この式からも保持時間は膜厚に比例して大きくなるのが分かります。

$$t_R = t_0 \times \left(\frac{K \cdot 4 d_f}{d_i} + 1 \right) \quad \dots(\text{式3-8})$$

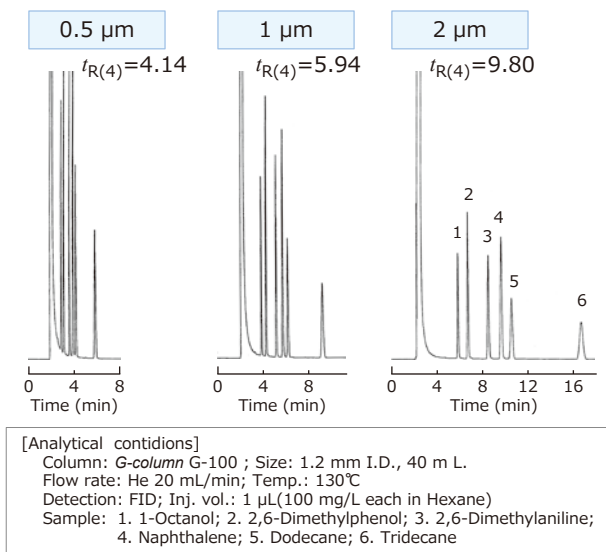
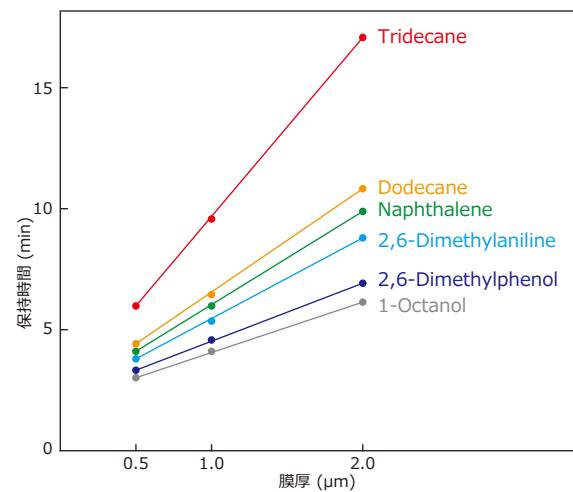


Fig.3-4 膜厚と保持時間



[Analytical conditions]
 Column: G-column G-100 ; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
 Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 130°C
 Detection: FID; Inj. vol.: 1 μL(100 mg/L each in Hexane)

Fig.3-5 膜厚と保持時間

G-column の選択

ガス及び揮発性溶媒、低級炭化水素など、揮発性の高い低沸点物質の分析には、膜厚の厚いカラムを選択します。G-column では、G-100とG-205の膜厚5 μm及びG-950が適しています。Fig.3-6は、都市ガスを分析したクロマトグラムです。このような低沸点物質の場合、膜厚5 μmを用いてもメタン(ピークNo.1)とエタン(ピークNo.2)は完全に分離できません。この場合、膜厚25μmで吸着形のG-950を用いると簡単に分離ができます。

溶出に時間のかかる揮発性の低い高沸点物質の分析には、膜厚の薄いカラムを選択します。G-column では、0.1 μm(G-205のみ)、0.5 μmが適しています。Fig.3-7は、膜厚 0.1 μmを用いてワックスを分析したクロマトグラムです。この膜厚のカラムで炭素数45の分析が可能です。

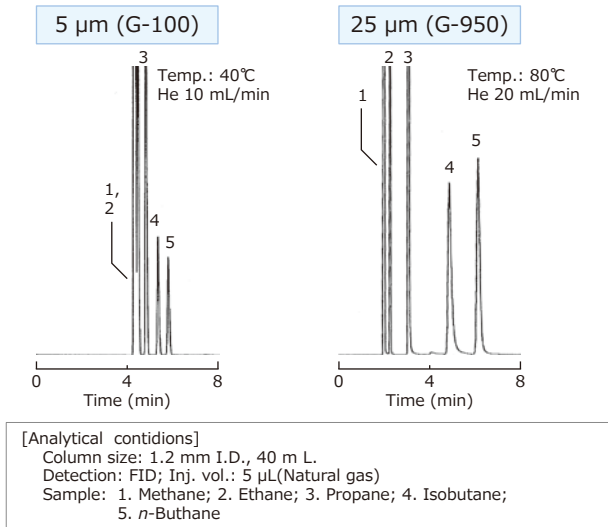


Fig.3-6 低沸点物質(都市ガス)の分析

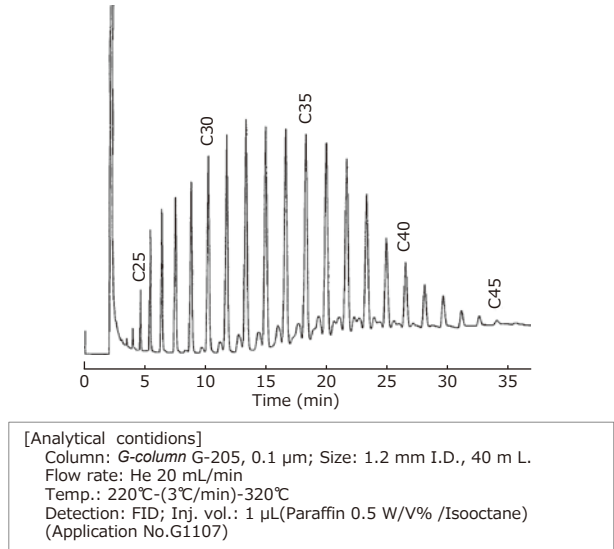


Fig.3-7 高沸点物質(ワックス)の分析

(2) 膜厚と理論段数

一般に中空のキャピラリーカラムの場合、長さ方向に沿った分子拡散の定数 B 、線速度 u のとき、理論段相当高さ H (Height equivalent to a theoretical plate)は、式3-9(Golay equation※3-2)になります。

$$H = \frac{B}{u} + (C_s + C_m) \cdot u \quad \dots(\text{式3-9})$$

理論段相当高さは、カラム長さ L を理論段数 N で除した値で示されます。

$$H = \frac{L}{N} \quad \dots(\text{式3-10})$$

C_s は膜厚 d_f の二乗に比例して大きくなります。式3-10より、膜厚が厚ければ理論段相当高さが大きくなり、理論段数は小さくなります。ただし、式3-3に示すように、分離度は保持係数も関与するので単純ではありません。

参考: 膜厚 d_f とカラム内径 d_i 、ある試料の保持係数 k のとき、

C_s : 固定相(液相)中の物質移動の抵抗
 D_s : 固定相(液相)中の試料の拡散定数

C_m : 移動相(気相)中の物質移動の抵抗
 D_m : 移動相(気相)中の試料の拡散定数

$$C_s = \frac{2k \cdot d_f^2}{3(1+k) \cdot D_s}$$

$$C_m = \frac{d_i^2 \cdot (1+6k+11k^2)}{24D_m \cdot (1+k)^2}$$

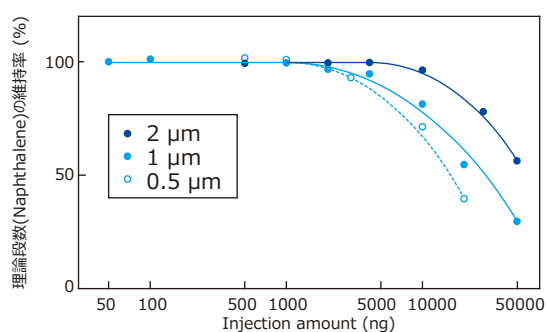
※3-2 Van Deemterの式($H=A+B/u+C \cdot u$)からA項(多流路拡散と渦流拡散に関連する項)を除いたものに相当。

G-column の選択

(3) 膜厚と試料負荷量

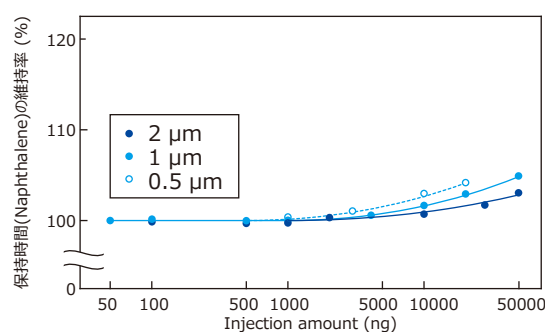
Fig.3-8は、ナフタレンを50 ng注入したときの理論段数を100%として各濃度での維持率を示したグラフです。Fig.3-9は、ナフタレンを50 ng/注入したときの保持時間を100%として各濃度での維持率を示したグラフです。どの膜厚でも、高濃度になれば理論段数は低下し、保持時間が遅くなりますが、膜厚が厚いほど理論段数及び保持時間の変化は小さくなります。

試料負荷量は液相量に比例して大きくなるので、試料負荷量は膜厚が厚いほど大きくなります。



[Analytical conditions]
Column: G-column G-100; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 120°C
Detection: FID; Inj. vol.: 1 μL (50 ng/μL~50000 ng/μL in Hexane)

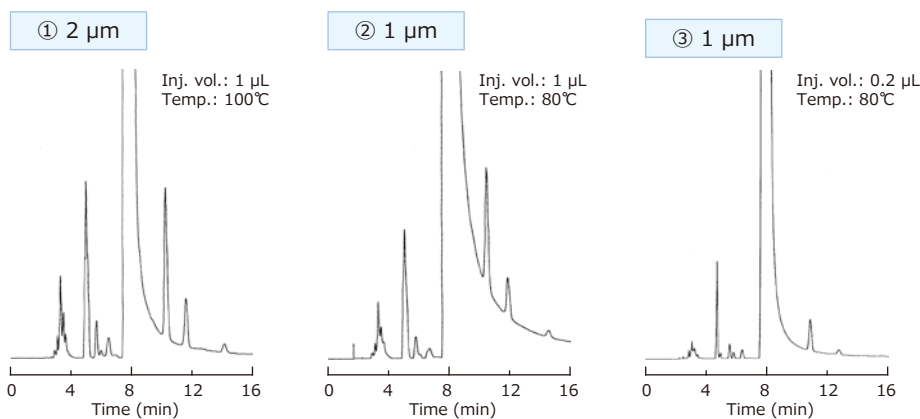
Fig.3-8 膜厚と試料量に対する理論段数



[Analytical conditions]
Column: G-column G-100; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 120°C
Detection: FID; Inj. vol.: 1 μL (50 ng/μL~50000 ng/μL in Hexane)

Fig.3-9 膜厚と濃度に対する保持時間

Fig.3-10は、膜厚の違うカラムで、スチレンモノマーの不純物が同じ保持時間になるようにカラム温度を設定して分析したクロマトグラムです。膜厚2 μmでは主成分の前後に溶出する不純物ピークが分離していますが(Fig.3-10①)、膜厚1 μmではオーバーロードを起こしているため分離が悪くなります(Fig.3-10②)。この場合注入量を少なくすると改善できます(Fig.3-10③)。



[Analytical conditions]
Column: G-column G-300; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Flow rate: He 20 mL/min; Detection: FID
Sample: Styrene monomer

Fig.3-10 スチレンモノマーの分析

(4) 膜厚の選択(まとめ)

G-column では、低沸点物質の分析には膜厚の厚いカラム(3 μm、5 μm)、高沸点物質の分析には膜厚の薄いカラム(0.1 μm、0.5 μm)、中程度の沸点化合物と未知試料は膜厚1 μmを選択します。

膜厚を厚くすることにより、試料負荷量が大きくなり、分析試料のオーバーロードを防ぐことができます。主成分の近くに溶出する微量成分の分析、高濃度成分の分析には、膜厚の厚いカラムを選択します。膜厚の薄いカラムは昇温分析時のベースラインのドリフトが低く抑えられます。広い温度域での昇温分析や高感度分析には、膜厚の薄いカラムが適しています。

分析対象によって適した膜厚を選択することで再現性の良い結果が得られます。注入量に合わせて膜厚を選択すること、逆に膜厚に合った注入量にすることは正確な分析結果を得るためにも必要なことです。

G-column の種類

3.3 カラム長さの選択

(1) カラム長さとお保持時間

Fig.3-11は、長さの違うカラムで分析したクロマトグラムです。カラムが長くなると保持時間は大きくなります。

非分配成分の保持時間 t_0 は、カラム長さ L と線速度 u で示されます。

$$t_0 = \frac{L}{u} \quad \dots(\text{式3-11})$$

式3-7、式3-11より、式3-12となります。この式からも保持時間 t_R はカラム長さに比例して大きくなるのが分かります。

$$t_R = \frac{L}{u} (k+1) \quad \dots(\text{式3-12})$$

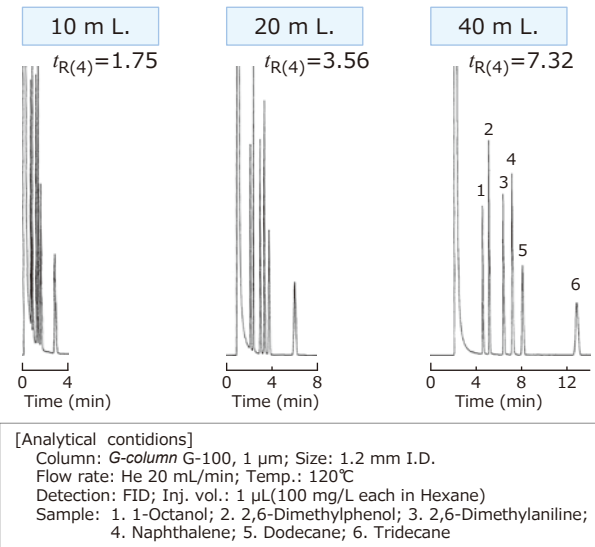


Fig.3-11 カラム長さとお保持時間

(2) 長さとお分離能

理論段数 N はカラム長さに比例して大きくなります。

Fig.3-12は、長さの違うカラムで、トリデカン(ピークNo.6)の保持時間が同じになるようにカラム温度を設定して分析したクロマトグラムです。カラムが長いほど高理論段数でシャープなピークが得られます。

長さが2倍になれば、2倍の理論段数が得られ、分離度は約1.4倍向上します(式3-3)。Fig.3-13は長さの異なるカラムでキシレンを分析した例です。20 mではほとんど分離していませんが、40 mでは理論段数は2倍になり、ピーク高さの約50%まで分離できています。

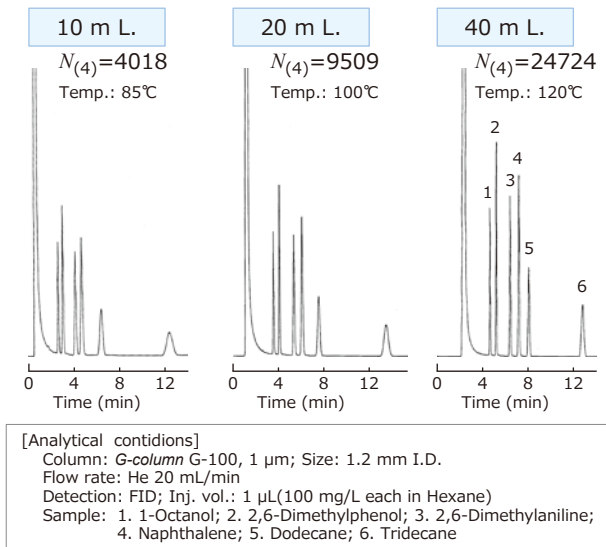


Fig.3-12 カラム長さとお理論段数

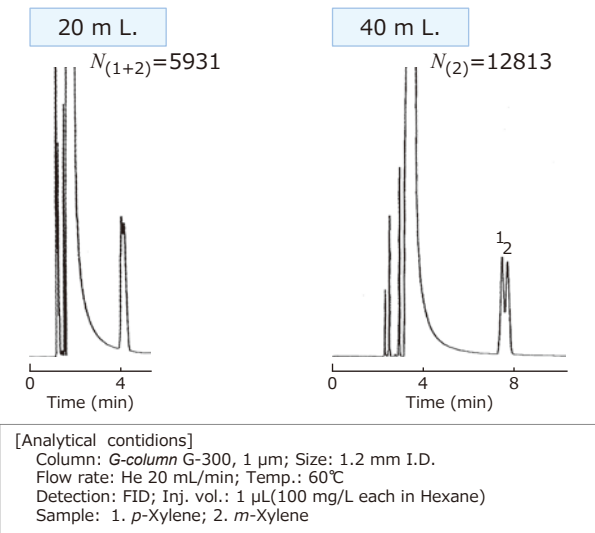


Fig.3-13 カラム長さとお分離度

(3) カラム長さの選択法(まとめ)

カラムが長くなるほど分析時間は長くなります。保持時間とおカラム長さはほぼ直線関係にあります。カラム長さがお長いほど理論段数がお高くなるので、試料の分離を優先したい場合、長いカラムを選択します。

分析条件を検討する場合、最初に長いカラム(40 m)を使用した方が容易に決定できます。また複雑な組成の試料及び特殊なアプリケーションの分析をする場合も40mを選択します。分離がお十分であれば、カラム長さを短くして、分析時間短縮をすることができます。簡単な組成の試料の分析、目的成分付近にお妨害ピークがお出ない場合は、短いカラム(20 m、10 m)を選択します。ルーチン分析におおいては分析時間の短縮は重要であり、考慮に入れなければなりません。

G-column 分析のコツ

4. 分析のコツ

4.1 キャリヤーガス

(1) キャリヤーガスの選択

キャリヤーガスには主に窒素とヘリウムが用いられます。ヘリウムは窒素と比較して、幅広い流量の範囲で高い理論段数が得られます。一般に、窒素中の試料の拡散定数はヘリウムのそれより小さく、キャリヤーガスにヘリウムを使用した方が、窒素を使用したときより高い理論段数が得られます。

Fig.4-1は、ヘリウム及び窒素における理論段数を示したものです。G-column は広範囲の流量設定が可能です。キャリヤーガスには、窒素を使うこともできますが、ヘリウムを用いることで、より広い流量で高い分離能を得ることができます。ヘリウムにおける G-column の最適流量範囲は10~20 mL/minです。

Fig.4-2の①②は、キャリヤーガスの種類を変えて分析したクロマトグラムです。流量20 mL/minではヘリウムは窒素より約2倍以上の理論段数が得られます。高分離を必要とする分析ではキャリヤーガスにヘリウムを選択することをお勧めします。酸素を含んだキャリヤーガスの使用は、液相劣化の原因となります。必ず酸素トラップなどで酸素を除去して使用してください。

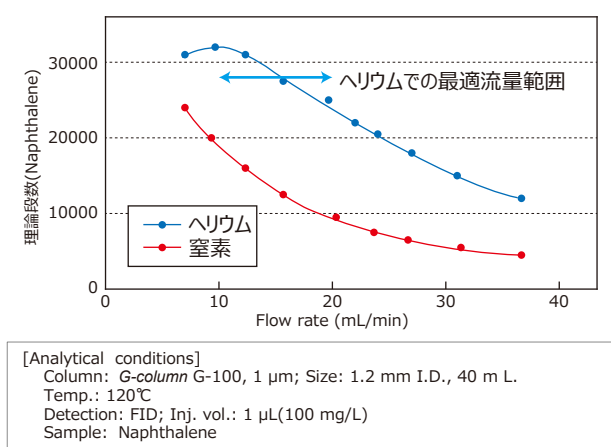


Fig.4-1 キャリヤーガスと理論段数の関係

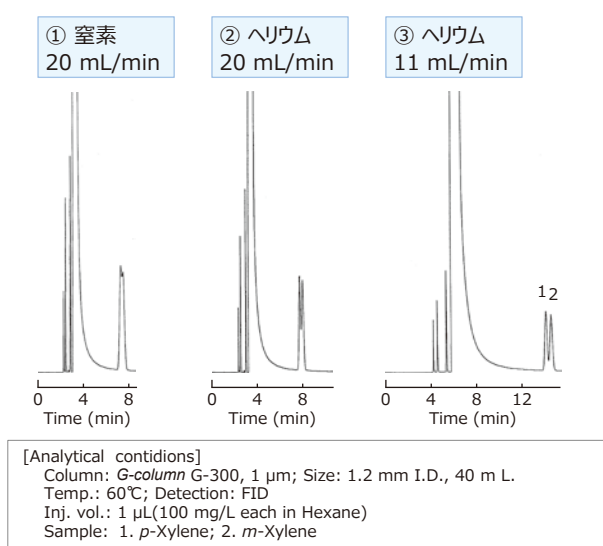


Fig. 4-2 キャリヤーガスの比較(種類と流量)

(2) キャリヤーガス流量の設定

G-columnでの理論段数はヘリウムで10 mL/min付近で最大となります。Fig.4-2の②③は、流量を変えて分析したクロマトグラムです。③では明らかに分離向上し、分析時間は長くなります。分析時間と分離状態を考慮し、最適な流量を設定することが必要です。

(3) キャリヤーガス流量の測定

キャピラリー専用ガスクロマトグラフを用いる場合は、スプリット/スプリットレス注入口でスプリットレス分析、又はオンカラム注入法で分析します。その際、キャリヤーガスの流量を約10 mL/min以上に設定すると、試料はスムーズにカラム内に導入されます。

大口径の G-column は実際のキャリヤーガス流量がマスフローコントローラーのデジタル設定表示と異なる場合があります。再現性の良い分析結果を得るには実際の流量を算出することです。

カラム内径 d_i 、カラム長さ L のとき、カラム内容積 V は、

$$V = \frac{\pi d_i^2 \cdot L}{4} \quad \dots(\text{式4-1})$$

非分配成分の保持時間 t_0 において、キャリヤーガスの流量 f のとき、

$$V = f \cdot t_0 \quad \dots(\text{式4-2})$$

式4-1、4-2より、

$$f = \frac{V}{t_0} = \frac{\pi d_i^2 \cdot L}{4 \cdot t_0} \quad \dots(\text{式4-3})$$

G-column 分析のコツ

非分配成分としてメタンを数 μL 注入し、溶出時間を測定し、このとき得られた値を式4-3に代入します。
G-column は内径1.2 mmなので、カラム長さ40 mの場合、

$$f = \frac{\pi \times (0.12)^2 \times (40 \times 100)}{4 \cdot t_0} = \frac{45.2}{t_0}$$

例えば、メタンの保持時間が2.26分(十進法)のとき、キャリアーガス流量は、約20 mL/minとなります。この算出では、メタンを保持しないことが前提となります。メタンは沸点が低く、一般的な分析では保持しません。しかし高膜厚かつ分析温度が低い場合はメタンを保持するので、算出した値と実際の流量に誤差が生じます。

4.2 コンディショニング(エージング)

コンディショニングとは、液相内に残留している吸着物質を除去し、液相を活性化させることでカラムをより良い状態にすることです。G-column はコンディショニングして出荷しています。カラムの性能を発揮させ、再現性の良い分析結果を得るためには、新品のカラムでも分析前のコンディショニングを行ってください。コンディショニングの方法は以下を参考にしてください。

- ① ガスクロマトグラフとの接続部、リードキャピラリーとG-column のジョイント部に緩み及び詰まりがないことを確認します。
- ② 注入口側のリードキャピラリーをガスクロマトグラフに取り付けます。出口側のリードキャピラリーは検出器の汚染を防ぐため外しておきます。
- ③ キャリヤーガスを流し、出口側からキャリヤーガスが出ていることを確認します。
- ④ 室温の状態 キャリヤーガスを10~20 mL/minで20~30分間流し、カラム内をキャリヤーガスで置換します。
- ⑤ 初期温度を40℃に設定し、15分間安定させた後、分析温度に対し+20~30℃、又はカラムの最高使用温度まで5~10℃/minで昇温し、60分間程度放置します。
- ⑥ 温度を下げ、終了です。

30~60分間コンディショニングをすれば通常の感度でのベースラインは安定してきます。90分以上おこなっても安定しないようならば液相劣化によるブリーディング及びガスクロマトグラフの汚染等が考えられます。高感度で微量分析をおこなう場合にはコンディショニング時間を延ばすことによって良い結果が得られます。

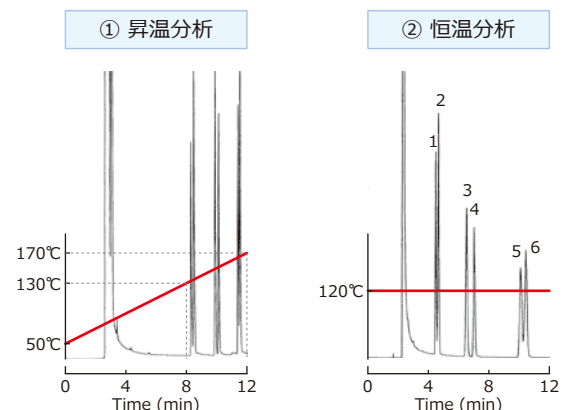
4.3 カラム温度

温度設定には昇温分析法と恒温分析法があります。恒温分析法は、一定のカラム温度で分析する方法で、恒温分析の方が簡単で高再現性です。昇温分析法は、カラム温度を徐々に上げて分析する方法で、沸点差が大きい物質を複数含む分析及び分析時間短縮のために用いられます。温度条件決定には、昇温分析の結果から恒温分析におけるカラム温度を決定する方法が簡単です。

- ① 分析試料をやや高濃度(1000~2000 ppm)で準備します。
- ② 分析試料の沸点より低い温度(情報が無い場合は40~50℃付近)から5~10℃/minで昇温、最高使用温度以下で試料成分が全て溶出することを確認します。
- ③ 試料が溶出する温度を目安に恒温分析のカラム温度を決定すると、多くの場合良い結果が得られます。

昇温分析(Fig.4-3①)において、オクタノール(ピークNo.1)が溶出し始めるのは約8分、その時のカラム温度は130℃です。このカラム温度で分析すると、溶媒ピークと成分ピークが重なることが考えられるため、10℃低い120℃に恒温分析のカラム温度とします(Fig.4-3②)。さらに分離度向上をするならば、初期温度を下げ、120℃まで5~10℃/minで昇温します。

カラム温度は注入した試料が発揮する温度とし、各ピークの分離の状態と分析時間を考慮して選択します。カラムの最高使用温度以下で試料成分が全て溶出すること、カラム内に試料が残留しないことが重要です。カラムを安定した性能で長く使用するためには、できるだけ低温で分析し、不必要な高温条件での分析は避けるべきです。



[Analytical conditions]
Column: G-column G-250, 1 μm ; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Flow rate: He 20 mL/min
Detection: FID; Inj. vol.: 1 μL (100 mg/L each in Hexane)
Sample: 1. 1-Octanol; 2. Dodecane; 3. Tridecane
4. 2,6-Dimethylphenol; 5. 2,6-Dimethylaniline;
6. Naphthalene

Fig.4-3 昇温分析と恒温分析

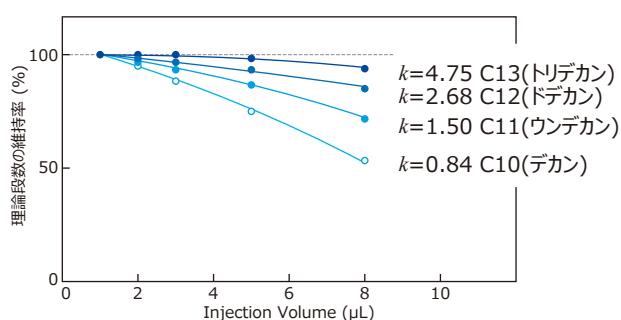
G-column 分析のコツ

4.4 注入量

極微量分析では目的成分のピーク面積を得るために、大量の試料を注入する必要があります。このようなとき注入口で気化した試料がカラム内に入るのに時間を要するためにピーク幅が広がり理論段数が低下します。G-column ではカラムへの試料導入をスムーズにするためにリードキャピラリーを内径0.25 mm(型式RN-5)から内径0.53 mm(型式RN-7)に変更することをお勧めします。

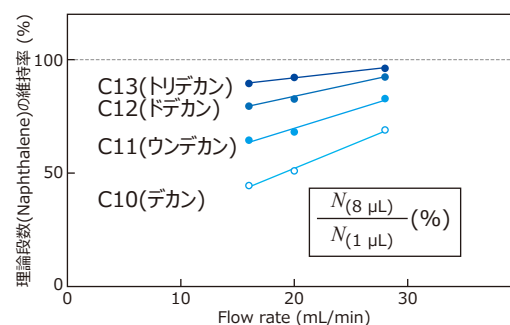
Fig.4-4は、1 μL 注入したときの理論段数を100%として、各注入量での理論段数の維持率を示したグラフです。注入量が多くなれば試料がカラム内に導入されるのに時間を要するので、早く溶出する成分のピーク形状に影響を及ぼし理論段数が低くなります。溶出の遅い成分、保持係数 k が大きい成分ほど、注入量が増えても理論段数の変化は小さくなります。大量注入による定量分析では目的成分の保持を大きくしてシャープなピークで得られるようにします。

Fig.4-5は、1 μL 注入したときの理論段数を100%として、8 μL 注入したときの維持率を、キャリアーガス流量を変えてプロットしたグラフです。100%に近いほど、大量注入による理論段数低下の影響が少ないことを示します。試料が早くカラム内に導入されるよう、キャリアーガス流量を上げることで、大量注入による理論段数の低下は抑えることができますが、最適流量以上に流量を上げると理論段数が低下します(Fig.4-1)。分析温度を高くすると試料負荷量が大きくなるので分析温度の検討も有効です。



[Analytical conditions]
Column: G-column G-100, 1 μm ; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Flow rate: He 20 mL/min; Temp.: 120°C
Detection: FID; Sample: C10~C13(50 ppm)

Fig.4-4 保持の異なる成分の注入量と理論段数



[Analytical conditions]
Column: G-column G-100, 1 μm ; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
Temp.: 120°C
Detection: FID; Sample: C10~C13(50 ppm)

Fig.4-5 キャリヤーガス流量と理論段数

4.5 保管

分析終了後はコンディショニングを行い、試料がカラム内に残留しないようにします。カラム内を完全にキャリアーガスで置換し、カラム温度を下げてからガスクロマトグラフから取り出します。

長期間使用しない場合は、保管状態での空気及び汚染物質の混入に注意してください。リードキャピラリーとG-column がしっかり接続されていて短期間であれば、そのまま保管しても問題ありませんが、2週間以上^{※4-1}使用しないならば、リードキャピラリーの両端にセプタム又はシリコンゴムで栓をして密閉してください。

- ・ G-column の液相は化学結合型で安定ですが、空気及び汚染物質の混入、温度変化により、経時劣化が生じることがあります。G-300は室温でも酸素による劣化が起こるので保管には注意が必要です。
- ・ 長期間保管後に使用する場合は室温でのキャリアーガス置換を行ってから昇温してください。

※4-1 使用状況、保管する環境によります。あくまでも目安です。

G-column 分析のコツ

4.6 各物質の保持時間

G-100, 3 μm 化学物質名	Temp	
	60℃	120℃
1. メタノール	2.57	2.36
2. エタノール	2.79	2.43
3. アセトン	3.11	2.54
4. イソプロピルアルコール(2-プロパノール)	3.16	2.54
5. エチルエーテル(ジエチルエーテル)	3.28	2.57
6. 酢酸メチル	3.43	2.60
7. ジクロロメタン(二塩化メチレン)	3.44	2.62
8. 1,2-ジクロロエチレン(二塩化アセチレン)	3.82	2.71
9. メチルエチルケトン(MEK, 2-ブタノン)	4.10	2.74
10. 2-ブタノール	4.23	2.75
11. 酢酸エチル	4.40	2.78
12. ヘキサン	4.45	2.81
13. クロロホルム	4.51	2.87
14. イソブチルアルコール(イソブタノール)	4.68	2.84
15. テトラヒドロフラン(THF)	4.79	2.89
16. エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)	4.80	2.82
17. 1,2-ジクロロエタン	5.02	2.94
18. 1,1,1-トリクロロエタン	5.21	2.98
19. 酢酸イソプロピル	5.45	2.95
20. 1-ブタノール	5.46	2.95
21. ベンゼン	5.60	3.05
22. テトラクロロメタン(四塩化炭素)	5.73	3.08
23. トリクロロエチレン(三塩化エチレン)	6.69	3.21
24. 1,4-ジオキサン	6.69	3.20
25. 酢酸プロピル	6.96	3.17
26. エチレングリコールモノエチルエーテル(セロソルブ)	7.02	3.20
27. イソペンチルアルコール(イソアミルアルコール)	7.91	3.30
28. メチルイソブチルケトン(MIBK)	8.01	3.36
29. N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)	9.50	3.57
30. トルエン	9.82	3.68
31. 酢酸イソブチル(酢酸 2-メチルプロピル)	9.93	3.56
32. メチルブチルケトン(2-ヘキサン)	10.7	3.70
33. 酢酸ブチル	12.8	3.87
34. テトラクロロエチレン(四塩化エチレン)	13.0	4.14
35. クロロベンゼン	15.9	4.49
36. m-キシレン, p-キシレン	19.3	4.83
37. 酢酸イソペンチル(酢酸イソアミル)	19.9	4.62
38. シクロヘキサノン	20.1	4.99
39. シクロヘキサノール	20.3	4.86
40. スチレン	21.7	5.08
41. o-キシレン	22.3	5.19
42. 1,1,2,2-テトラクロロエタン(四塩化アセチレン)	22.6	5.16
43. エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(セロソルブアセテート)	23.5	4.84
44. エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)	24.5	5.12
45. メチルシクロヘキサノン	29.7	6.01
46. メチルシクロヘキサノール	31.0	6.01
47. o-ジクロロベンゼン	57.8	8.64
48. o-クレゾール	76.3	8.63
49. m-クレゾール, p-クレゾール	92.5	9.46

G-300, 2 μm 化学物質名	Temp	
	60℃	120℃
12. ヘキサン	2.45	2.33
5. エチルエーテル	2.49	2.33
3. アセトン	3.38	2.54
6. 酢酸メチル	3.47	2.54
8. 1,2-ジクロロエチレン	3.77	2.60
15. テトラヒドロフラン	3.89	2.65
22. テトラクロロメタン	4.05	2.67
18. 1,1,1-トリクロロエタン	4.08	2.68
11. 酢酸エチル	4.11	2.65
1. メタノール	4.23	2.64
19. 酢酸イソプロピル	4.23	2.66
9. メチルエチルケトン	4.34	2.71
4. イソプロピルアルコール	4.68	2.69
7. ジクロロメタン	4.78	2.75
2. エタノール	4.82	2.72
21. ベンゼン	5.13	2.88
25. 酢酸プロピル	5.76	2.90
23. トリクロロエチレン	6.32	3.01
28. メチルイソブチルケトン	6.69	3.07
31. 酢酸イソブチル	6.83	3.04
13. クロロホルム	7.16	3.08
10. 2-ブタノール	7.18	3.01
34. テトラクロロエチレン	7.27	3.20
30. トルエン	8.00	3.31
24. 1,4-ジオキサン	8.96	3.43
17. 1,2-ジクロロエタン	9.10	3.35
33. 酢酸ブチル	9.33	3.33
32. メチルブチルケトン	9.70	3.45
14. イソブチルアルコール	10.2	3.33
37. 酢酸イソペンチル	12.3	3.67
36. p-キシレン	13.2	3.97
36. m-キシレン	13.8	4.04
20. 1-ブタノール	14.0	3.72
50. 酢酸アミル(酢酸ペンチル)	16.6	4.09
16. エチレングリコールモノメチルエーテル	17.0	4.22
41. o-キシレン	17.6	4.51
27. イソペンチルアルコール	20.8	4.32
35. クロロベンゼン	21.1	4.87
26. エチレングリコールモノエチルエーテル	22.4	4.69
40. スチレン	27.6	5.41
38. シクロヘキサノン	32.6	6.34
45. 2-メチルシクロヘキサノン	35.7	6.59
43. エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	37.1	5.61
45. 3-メチルシクロヘキサノン	40.4	7.11
29. N,N-ジメチルホルムアミド	42.2	6.85
44. エチレングリコールモノブチルエーテル	72.5	8.44
39. シクロヘキサノール	73.7	8.48
47. o-ジクロロベンゼン	22.6	12.3
42. 1,1,2,2-テトラクロロエタン	24.9	12.4

※4-2 Temp.: 100℃

- ・ 単位: min
- ・ 保持時間はGCの機種及び配管等により多少異なります。必ずしも同じ時間で検出するとは限りません。
- ・ 物質名は一般的な呼称を表記しています。IUPAC及び法令では別称の場合があります。

[Analytical conditions]
 Column: G-column G-100, 3 μm, G-column G-300, 2 μm; Size: 1.2 mm I.D., 40 m L.
 Flow rate: He 20 mL/min
 Detection: FID

G-column 使用上の注意

5. G-column の使用上の注意



キャリアーガスが流れていない状態でカラム温度を上げると液相は急激に劣化します。特に極性のある液相への影響は無極性の液相よりも大きく、わずかな時間でも劣化して使用できなくなります。

G-column は化学結合により液相をコーティングしていますが、液相量が多いため、キャピラリーカラムのように溶媒による洗浄はできません。元の性能に戻らない場合がありますので、絶対におやめください。試料の残留が考えられる場合はコンディショニングによる除去をおこなってください。

5.1 液相別注意事項

(1) G-300

一般に極性の低い液相よりも極性の高い液相の方が熱安定性は低く、最高使用温度も低くなります。G-300は、ポリエチレングリコール(PEG)相当の液相をコーティングしています。熱劣化と酸素劣化のしやすい液相です。劣化すると液相は茶色に変色し、最終的に液滴状になります。使用の際には以下のことについて注意してください。

- ・ 酸素の含まない高純度キャリアーガスを使用します。キャリアーガスに酸素が含まれるおそれがある場合は、酸素トラップなどで酸素を除去します。
- ・ 一般にポリエチレングリコールは60℃付近から酸素と反応すると言われています。カラムを加熱する前に室温でカラム内をキャリアーガスとの置換を十分行います。分析後はカラムが十分に冷えてからキャリアーガスを止めてください。

(2) G-950

G-950は25 μmの厚い膜厚の吸着形カラムです。液相量が多く、ベースラインが安定しにくいことがあります。このような場合はコンディショニングの時間を延長することで改善します。特に高感度分析に使用する際はコンディショニングを十分行ってください。

(3) G-100 膜厚5 μm、G-205 膜厚5 μm

液相量が多く、同じ液相の最高使用温度が他の膜厚より低くなります。G-950と同様、ベースラインが安定しないときはコンディショニング時間を延長することで改善します。特に高感度分析に使用する際はコンディショニングを十分行ってください。

5.2 トラブル対策

G-column とその周辺部品で、トラブルの起こりやすい箇所を以下に挙げます。

(1) G-column とリードキャピラリーの接続部

フェラルを使用している接続部は、分析時の温度変化により、緩みが生じる場合があります。また、締め過ぎ及び長期間の使用により、フェラルが変形したり、割れたりすることがあります。定期的に分解し、必要に応じて交換してください。部品の汚れは、ベースラインの不安定、ノイズの発生、カラムの汚染などの原因となります。定期的に溶媒で洗浄、又は交換してください。

(2) リードキャピラリー

リードキャピラリーのポリイミド樹脂は、熱により先端部分の剥離又は硬化が生じます。そのまま使用すると、キャリアーガスが漏れる場合があります。再接続の際は、リードキャピラリーの先端を切断してください。ワンタッチインサート内にリードキャピラリーのポリイミド被膜が焼き付いて残ることがあります。付属のワイヤーで取り除いてください。リードキャピラリーの汚れは、ベースラインの不安定、ノイズの発生、カラムの汚染などの原因となります。定期的に溶媒で洗浄、又は交換してください。

(3) ワンタッチインサート、ガラスインサート

試料により汚れやすい部品です。インサートの汚れは、ベースラインの不安定、ノイズの発生、カラムの汚染などの原因となります。定期的に溶媒で洗浄、又は交換してください。

(4) カラムの汚染防止

試料中に不揮発成分等のカラム劣化の原因となる成分が含まれている場合、カラム汚染のおそれがあります。汚染物質が原因でカラム性能劣化が生じたとき、G-column 本体の注入口側を1～2巻切り取ることで元の性能に戻る場合があります。

- ・ ガードカラムの使用
- ・ ガラスワールの使用: ワンタッチインサート、ガラスインサート内にガラスワールを詰めて、汚染物質をトラップできます。

G-column 使用上の注意

Table 5-1 トラブル例

トラブル例	確認箇所	原因・対策
ピークが出ない	接続部分	<ul style="list-style-type: none"> ・ G-column とリードキャピラリーの接続不良。接続し直す。 ・ (キャピラリー仕様GC使用の場合)リードキャピラリーとGCの接続不良。接続し直す。
	ワンタッチインサート	<ul style="list-style-type: none"> ・ リードキャピラリーが外れている。リードキャピラリーの先端を整え直して再接続。 ・ ワンタッチインサート内にリードキャピラリーのポリイミド樹脂が焼け付いて被膜が残っている。付属のワイヤー、溶媒洗浄で取り除く、又はワンタッチインサートの交換。 ・ ワンタッチインサート内にセプタム片などの異物が入って流路を詰まらせている。付属のワイヤーで取り除く。
	カラム	<ul style="list-style-type: none"> ・ 途中で割れている。割れた部分をリードキャピラリーを介してつなぐ、又はカラム交換。
	検出器	<ul style="list-style-type: none"> ・ 火が付いていない。火をつける。
	配線	<ul style="list-style-type: none"> ・ コネクタが外れている。コネクタを付け直す。
	試料濃度と検出感度	<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料濃度と検出感度が合っていない。試料濃度、注入量、検出感度を変える。
	温度	<ul style="list-style-type: none"> ・ 温調されていない。設定温度に温調されているか確認する。 ・ 試料に合った温度設定(気化室、カラム温度)にする。
	流路	<ul style="list-style-type: none"> ・ キャリヤーガスが流れていない。キャリヤーガスを流す。 ・ セプタムから漏れがある。セプタムの交換。
	試料導入	<ul style="list-style-type: none"> ・ シリンジ先が詰まっている。シリンジの洗浄、又は交換
	ピークの異常 (テーリング)	接続部分
ワンタッチインサート ガラスインサート		<ul style="list-style-type: none"> ・ ワンタッチインサート、ガラスインサートの汚染。溶媒洗浄で取り除く、又はワンタッチインサート、ガラスインサートの交換。
カラム		<ul style="list-style-type: none"> ・ カラムの汚染。コンディショニングによる汚染物質の除去、又はカラム交換。
温度		<ul style="list-style-type: none"> ・ 設定温度が低い。試料に合った温度設定(気化室、カラム温度)にする。
キャリヤーガス		<ul style="list-style-type: none"> ・ 流量設定が少ない。適切な流量を流す。 ・ セプタムから漏れがある。セプタムの交換。
試料導入		<ul style="list-style-type: none"> ・ 試料の過負荷。試料濃度、注入量を変える。
その他		<ul style="list-style-type: none"> ・ セプタム又はゴムパッキンからのブリーディング。高耐熱性、ローブリードのものに交換。
ピークの異常 (ゴーストピーク)	接続部分	<ul style="list-style-type: none"> ・ G-column とリードキャピラリーの接続不良。接続し直す。 ・ (キャピラリー仕様GC使用の場合)リードキャピラリーとGCの接続不良。接続し直す。
	ワンタッチインサート ガラスインサート	<ul style="list-style-type: none"> ・ ワンタッチインサート、ガラスインサートの汚染。溶媒洗浄で取り除く、又はワンタッチインサート、ガラスインサートの交換。
	カラム	<ul style="list-style-type: none"> ・ 前の分析での成分が残っている。コンディショニングによる除去、分析条件の再検討。 ・ カラムの汚染。コンディショニングによる汚染物質の除去、又はカラム交換。 ・ カラム劣化によるブリーディング。カラム交換。
	試料導入	<ul style="list-style-type: none"> ・ シリンジの汚染。シリンジの洗浄。
	その他	<ul style="list-style-type: none"> ・ セプタム又はゴムパッキンからのブリーディング。高耐熱性、ローブリードのものに交換。
	接続部分	<ul style="list-style-type: none"> ・ G-column とリードキャピラリーの接続不良。接続し直す。 ・ (キャピラリー仕様GC使用の場合)リードキャピラリーとGCの接続不良。接続し直す。
	ワンタッチインサート ガラスインサート	<ul style="list-style-type: none"> ・ ワンタッチインサート内にセプタム片などの異物が入って流路を詰まらせている。付属のワイヤーで取り除く。 ・ ワンタッチインサート、ガラスインサートの汚染。溶媒洗浄で取り除く、又はワンタッチインサート、ガラスインサートの交換。
カラム	<ul style="list-style-type: none"> ・ 液相が安定していない。コンディショニング温度を上げる、時間を延長する。 ・ カラムの汚染。コンディショニングによる汚染物質の除去、又はカラム交換。 ・ カラム劣化によるブリーディング。カラム交換。 	
試料導入	<ul style="list-style-type: none"> ・ シリンジの汚染。シリンジの洗浄。 	
検出器	<ul style="list-style-type: none"> ・ 検出器の汚染。GCの取扱説明書に従い洗浄、又は交換。 	
検出感度	<ul style="list-style-type: none"> ・ 検出感度が高感度過ぎる。分析に合った検出感度に変える。 	

GC Q&A G-column の使い方/トラブルシューティング

Q1. G-column に溶媒を流して洗浄することは可能ですか？

A1. できません。G-column の液相は化学結合型ですが、内径0.53 mm以下のキャピラリーカラムに比較して、液相量が多いため、溶媒を流すと剥離する場合があります。

Q2. G-column は大量注入できると聞きましたが、どの位の量まで注入できますか？

A2. 試料が気体の場合、ワンタッチインサート(GCがキャピラリー仕様の場合はライナー)の容量以上を注入すると、オーバーフローします。GCの種類にもよりますが、1 mL程度を目安にしてください。試料が液体の場合、気化したときの容積が問題となります

Q3. G-column の取り付け方向は決まっていますか？

A3. 方向は決まっていますが、使用毎に変えない方が良いでしょう。不揮発性物質など、分析に悪影響を及ぼす物質はカラムの入口側に蓄積します。蓄積物が原因と懸念されるゴーストピークやドリフトは、カラムの入口側の数巻を切り取ると回復することがあり、性能への影響を最小に抑えることができます。

Q4. G-column で水を注入する場合の注意事項を教えてください。

A4. 気化した水はFIDでは検出されませんが、 t_0 付近(ボイド時間)で再現性のないピークが発生することがあります。分析対象成分と重ならないようにします。水が残っていると、性能の劣化を促進させます。分析後はコンディショニングを行い、水をカラム内から完全に除去するようにしてください。

Q5. G-column で空気を注入する場合の注意事項を教えてください。

A5. 室温付近では問題になりませんが、カラム温度が上昇すると、空気中の酸素が性能の劣化の直接原因になります。特に強極性カラムのG-300では細心の注意が必要です。例えば、初期温度を40℃に設定し、試料中の空気がカラム内を出てから昇温すると、酸素による性能の劣化の影響を抑制することができます。分析後はコンディショニングを行い、酸素をカラム内から完全に除去するようにしてください。

Q6. G-column に注入してはいけないものはありますか？

A6. 不揮発性物質です。注入前にカラム温度より沸点が低いことを確認してください(実際は、カラム内で圧がかかっているため、沸点より低い温度で気化します)。液相自体が劣化するようになることは少ないですが、カラム入口側に蓄積し、性能が低下します。

Q7. G-column の性能が低下してきました。回復することは可能ですか？

A7. 異物の蓄積による性能低下の場合、コンディショニングで除去できれば、ある程度回復します。ただし異物を長期間放置していると、液相に悪影響を及ぼしている可能性もあるので、コンディショニングで除去できず、性能が回復しないことがあります。もちろん使用温度範囲以上の高沸点物質はコンディショニングで除去できません。このような高沸点物質は、カラム入口側に蓄積するので、カラム入口側の数巻を切り取ると回復することがあります。ただしG-300の酸化劣化による性能低下は、回復しません。

Q8. G-column の寿命はどの位ですか？

A8. 一概にはいえませんが、異物をカラム内に入れない、定期的なコンディショニング、最高使用温度から余裕を持った分析温度での使用などを心掛けると、長期間性能は維持します。例えばシリコン系であるG-100では、5年以上同じカラムを使用している、という事例もあります。反面、強極性カラムであるG-300では、カラム内の酸素を完全に除去せずに昇温したため、一週間で性能劣化した、ということもあります。一般に極性が高くなるほど寿命は短くなります。

Q.9 ワンタッチインサートの中に折れたリードキャピラリーが残ってしまいました。取り除き方を教えてください。

A.9 出荷時のワンタッチインサートにはワイヤーが付属しています。ワイヤーで押し出すようにして取り除いてください。リードキャピラリーのポリイミド樹脂が焼け付いている場合は、溶媒(アセトンなど)に浸して膨潤させてからワイヤーで押し出すと比較的簡単に取り除けます。やりすぎるとガラス表面に傷ができて、キャピラリーが止まりにくくなるので、絶対にお止めください。

Q10. ワンタッチインサートは洗浄できますか？

A10. はい、洗浄できます。注入側のカラムは試料由来の異物が残留している場合があり、放置すると、分析結果に影響する場合があります。アセトンなど有機溶媒で洗浄すると効果的です。

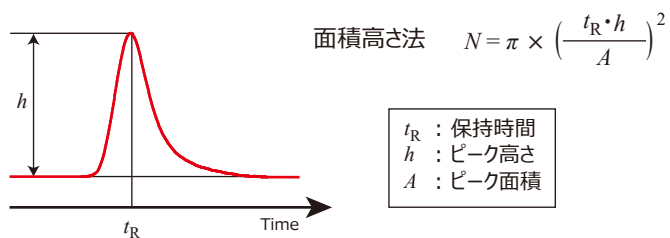
Q11. ガスクロマトグラフの種類によって、ワンタッチインサートのサイズは違うのですか？

A11. はい、違います。ワンタッチインサートはガスクロマトグラフの気化室と検出器のサイズに合わせています。外径はそのガスクロマトグラフに合ったガラスカラムと同じになります。同じメーカー・型式でも注入口にガラスインサートを用いる場合、注入口のワンタッチインサートは短いものになります。

Test reportについて

G-column は全数検査により、カラムの分離能や吸着性を一本一本確認しています。Test reportはそのカラムの初期性能を示したものです。カラム性能を再確認したいとき、ピーク形状を比較してみると劣化の度合いの目安になります。Test reportの理論段数(ナフタレン、G-950はブタン)は以下のように算出しています。

ただし、使用機器により誤差を生じる場合があります。



理論段数は、カラム効率を表す指標の一つです。ピーク幅の求め方によって、接線法、半値幅法などの方法があります(Fig.3-1 クロマトグラムを示す係数参照)。

接線法 $N = 16 \times \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$

半値幅法(式3-2) $N = 5.54 \times \left(\frac{t_R}{W_{0.5h}} \right)^2$

参考文献

JIS K 0114 :2012 ガスクロマトグラフィー通則

JIS K 0214 :2013 分析化学用語(クロマトグラフィー部門)

キャピラリーガスクロマトグラフィー 社団法人日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会 編
ガスクロマトグラフィー 荒木峻 著

Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

テキストについて

本テキストは2026年4月1日現在の、製品及び技術資料、アプリケーションデータを掲載しています。最新情報はホームページをご覧ください。物価の変動、外観及び仕様の変更により、予告なく変更させていただくことがございます。あらかじめ、ご了承ください。

CERI 一般財団法人 化学物質評価研究機構
Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan
<https://www.cerij.or.jp>



東京事業所 クロマト技術部
e-mail chromato@cerij.jp

TEL 0480-37-2601 FAX 0480-37-2521
〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地