

GC注入口のガラスインサートにおけるウール位置の影響

(財団法人 雑賀技術研究所)

いながき えり ささの りょういち さかぐちまさゆき こばたまさかず さとう もとあき
 ○ 稲垣 江梨、佐々野 僚一、坂口 将進、小畑 雅一、佐藤 元昭

【目的】 微量成分をGCで測定する場合、一般的にスプリットレス注入法が用いられる。この分析手法においては、注入口内で気化した試料を効率良くカラムに導入する必要があり、特にガラスインサートは試料のカラム導入に重要な役割を果たしている。また、インサート内部にガラスウールを充填することは、作物中のマトリクスなどの汚れた成分がカラムに流入してカラムを汚したり、試料が注入口底部の金属表面まで到達して損失することを防ぐために有効である。

しかし、ウールがインサート上部に位置する場合、セプタムパージ部から気化試料が排出される恐れがあり、また、試料のカラム導入に問題があると思われた。

そこで、ウール位置を変えることによって、試料のカラム導入に変化があるのではないかと考え、以下の検討を行ったところ、いくつかの知見を得たので報告する。

【実験】 市販のガラスインサート(3.5mm i.d. ×94mm、シラン化済ウール充填)を用いて、ウール位置を上部(A)と下部(B)(Fig.1)となるように調整し、ピーク面積値の変動を検討した。分析条件をTable 1に示す。

Table 1 分析条件

装置:GCMS-QP5050A(島津製作所)
カラム:HP-5MS 30m×0.25mm I.d.,d.f.0.25 μm
昇温条件:40°C(3min)→10°C/min→305°C(5min)
注入口温度:260°C
検出法:SIM、注入法:スプリットレス

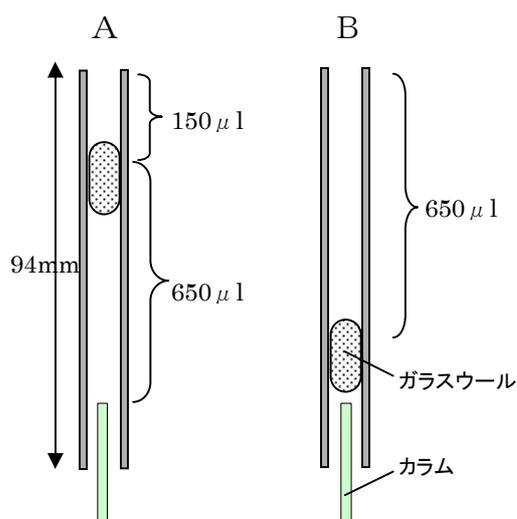


Fig.1 インサートにおけるガラスウールの位置

A; ウール位置 上、 B; ウール位置 下

Table 2 Hexane の気化容積(μl)

圧力	注入量 (μl)				
	1	2	4	6	8
50kPa	224	448	896	1343	1791
150kPa	135	270	539	809	1079

注入口温度:260°C

Table 3 注入口でのキャリアガス流量と線速度

圧力	流量	線速度
	(ml/min)	(cm/10sec)
50kPa	1.33	2.22
150kPa	2.20	3.81

【結果および考察】 インサートのウール位置を上または下にした場合の、スプリットレス時間とピーク面積値（初期圧力 50kPa および 150kPa）の関係を、炭化水素 n-C10 および n-C30 (in Hexane) を用いて測定した (Fig.2)。この結果、ウール位置が下であると、試料導入に要する時間が短縮し、面積値も増大した。この理由は、試料がウール付近で気化され、また、ウール位置が下であるとウールとカラム先端間の容積が小さく、効率的にカラムに導入されているためであると考えられた。

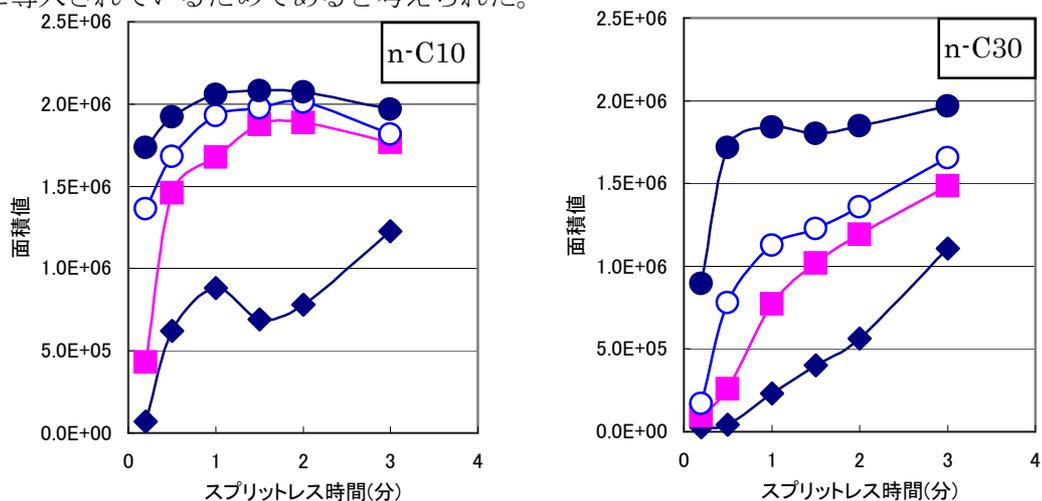


Fig.2 インサートのウール位置を上または下にした場合の、スプリットレス時間と面積値の関係。

◆ ; ウール位置上、初期圧力 50kPa、■ ; 上、150kPa、○ ; 下、50kPa、● ; 下、150kPa

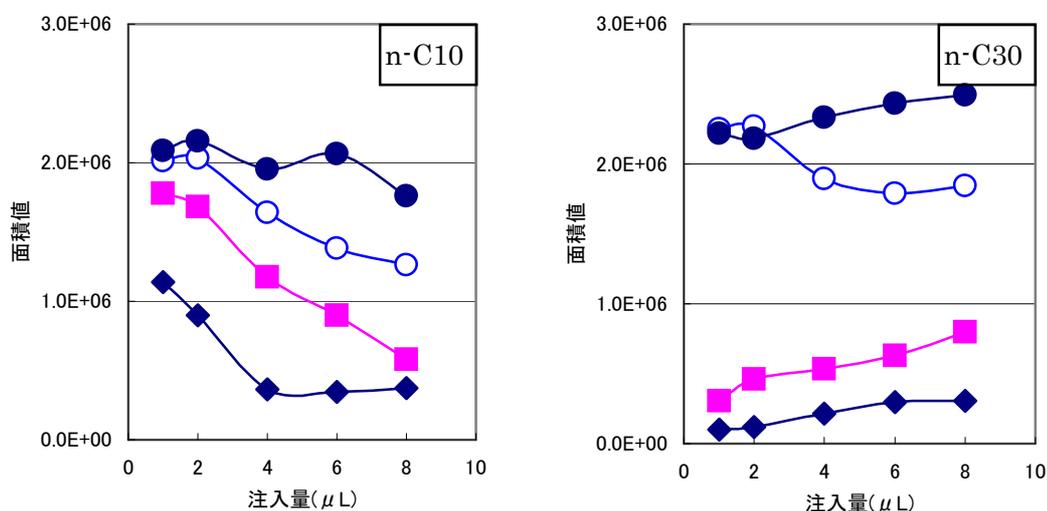
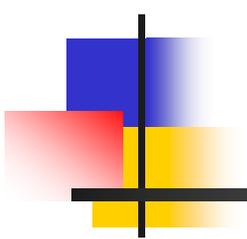


Fig.3 インサートのウール位置を上または下にした場合の、注入量と面積値の関係。

(各試料は絶対量が同量になるように調製した。)

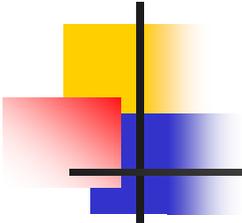
Fig.3 に、注入量に対する試料のピーク面積値の推移を示した。これにより、ウール位置が上部と下部とでは、試料の気化するインサート内容積は異なることが推察でき、ウール位置が上であると、セプタムパージ部から多くの気化試料が排出されていると考えられた。本実験により、試料の気化がウール位置付近で行われ、インサートのウールの位置は、カラム側に近い方（下部）がカラムへの導入効率が良くなることが示唆された。



GC注入口のガラスインサートにおける ウール位置の影響

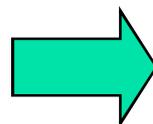
(財団法人 雑賀技術研究所)

○稲垣 江梨、佐々野 僚一、坂口 将進、
小畑 雅一、佐藤 元昭



はじめに

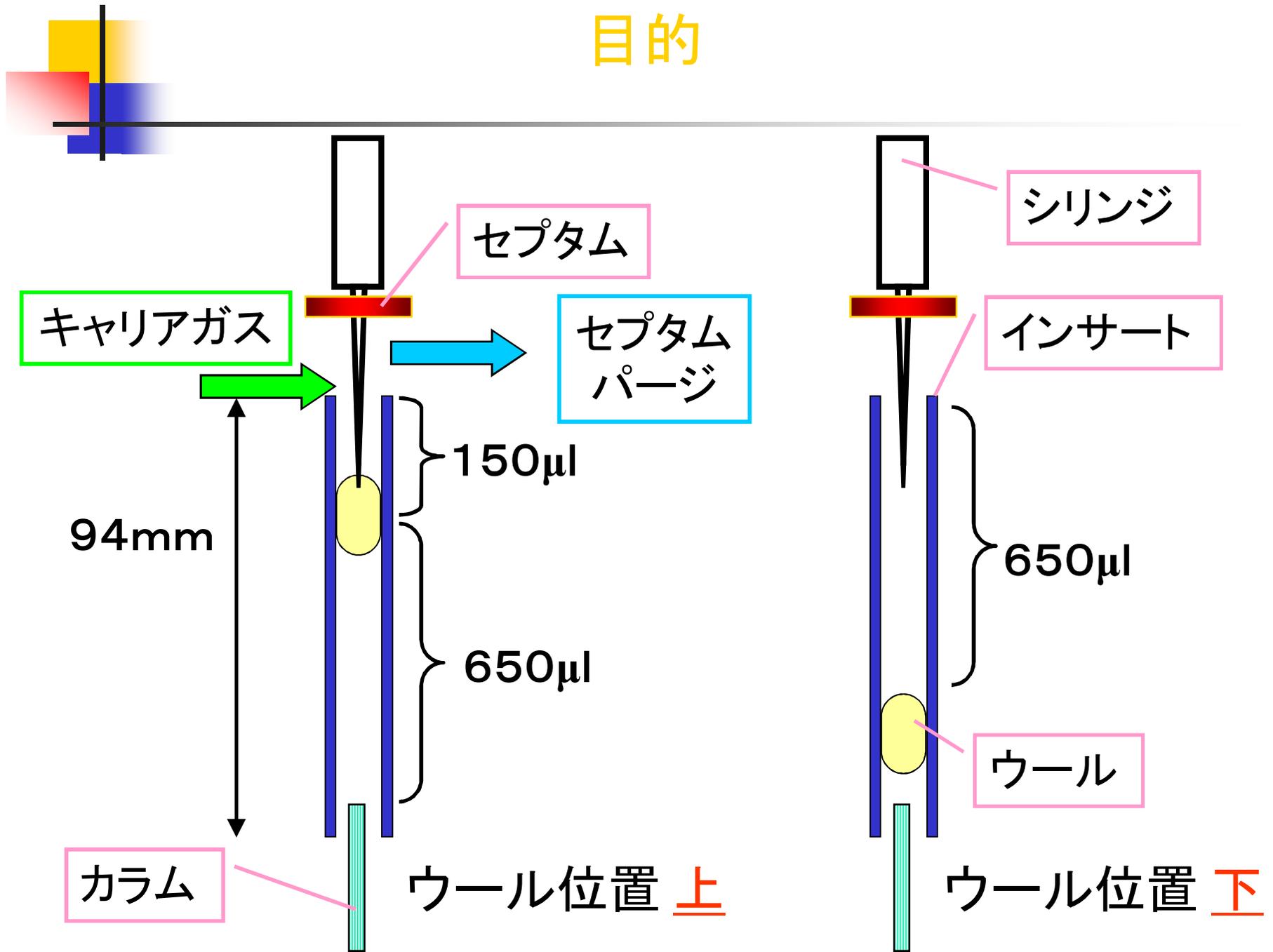
GCにおける
微量成分分析

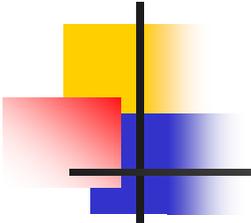


スプリットレス
注入法

気化した試料を効率よくカラムに導入させる。

目的

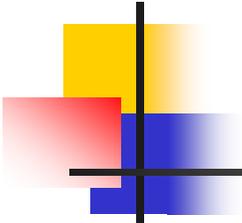




検討項目

インサートのウール位置を上または下にした場合の、

- スプリットレス時間(0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,3.0分)と試料ピーク面積値(初期圧力 50kPa および150kPa)の関係。
- 注入量に対する試料ピーク面積値の関係。
- 再現性について。



装置および分析条件

装置 : GCMS-QP5050A(島津製作所)

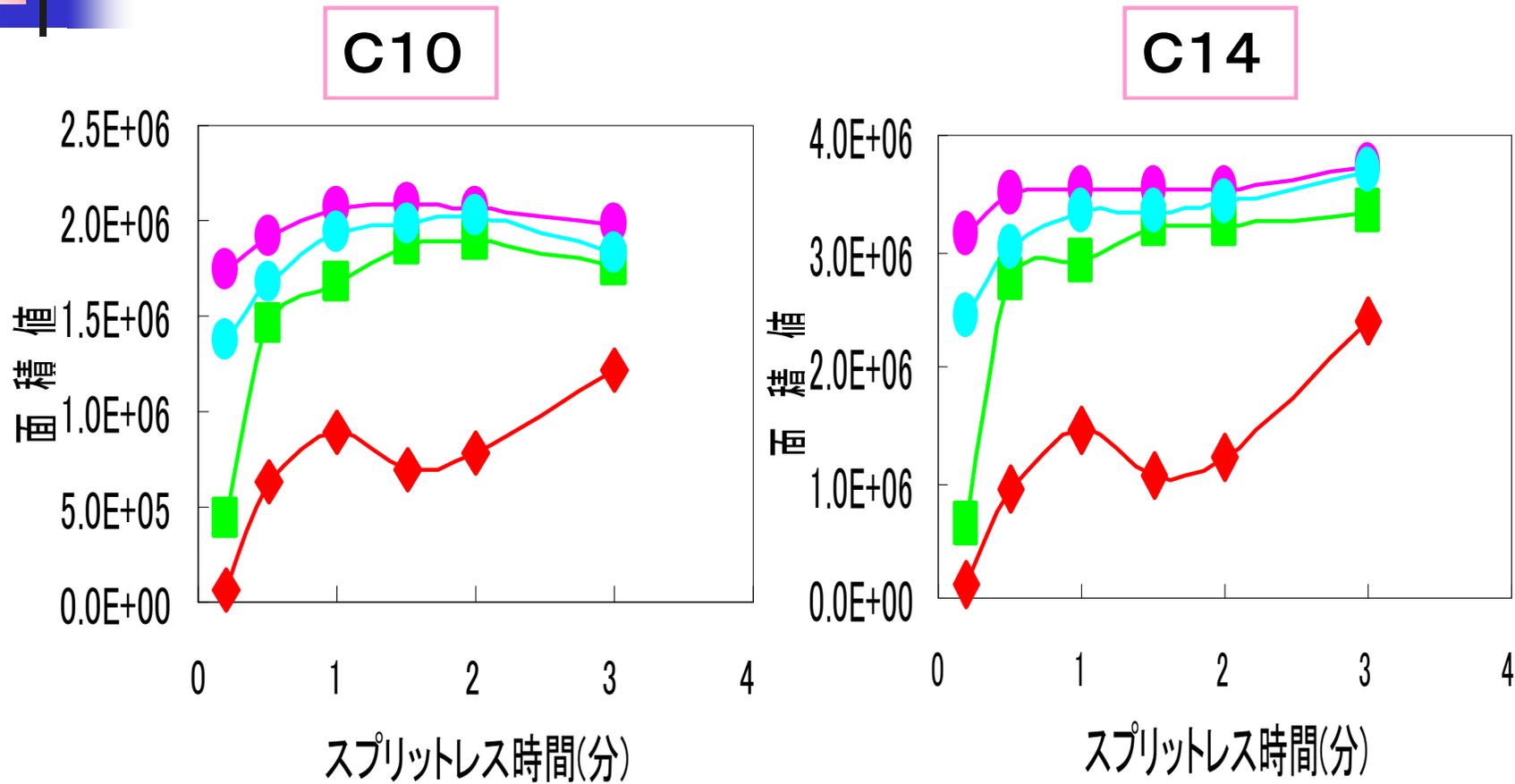
カラム : HP-5MS 30m × 0.25mm I.d., d.f. 0.25 μm

昇温条件 : 40°C(3min) → 10°C/min → 305°C(5min)

注入口温度 : 260°C

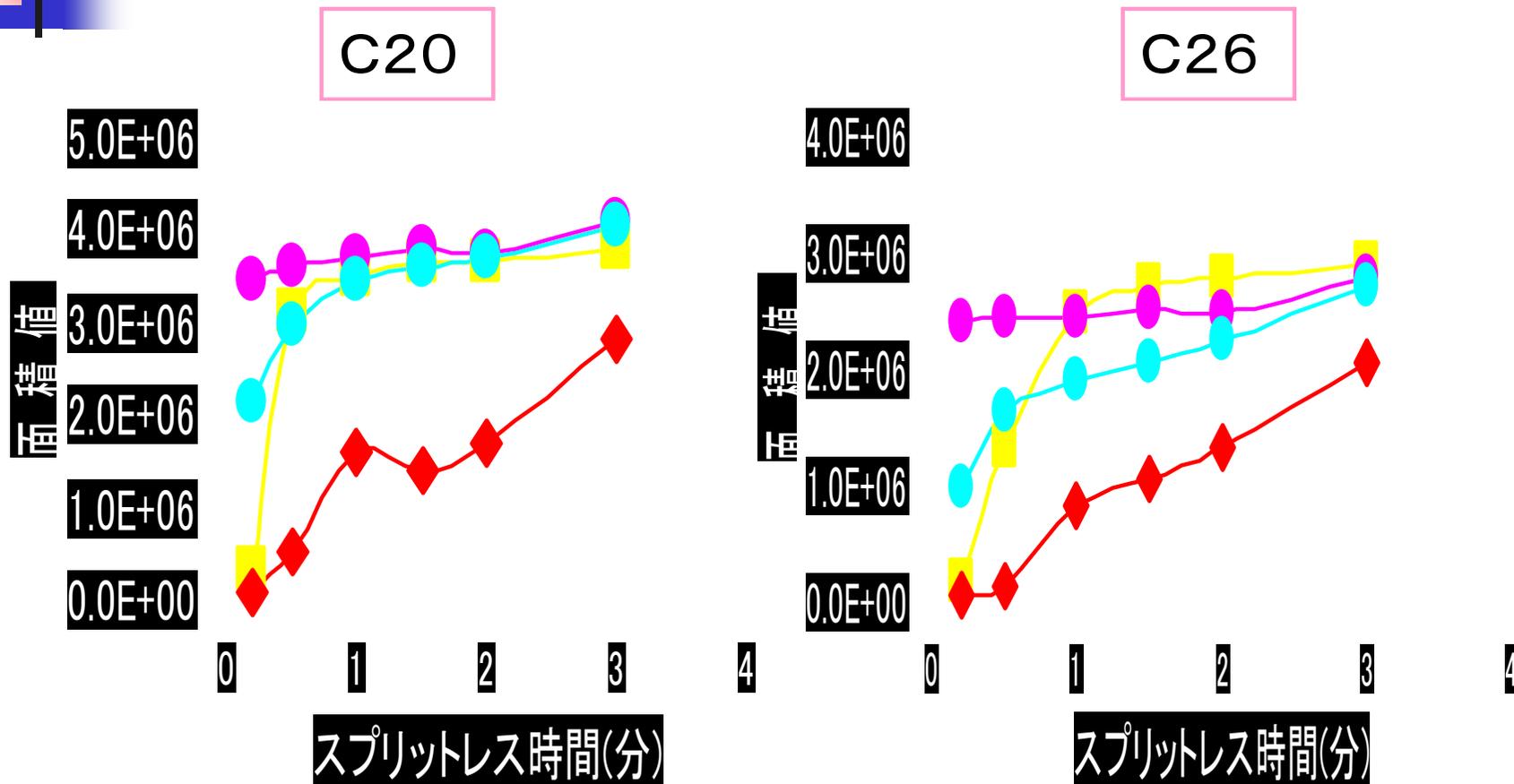
検出法 : SIM、注入法 : スプリットレス

インサートのウール位置を上または下にした場合の、 スプリットレス時間と面積値の関係(1)。



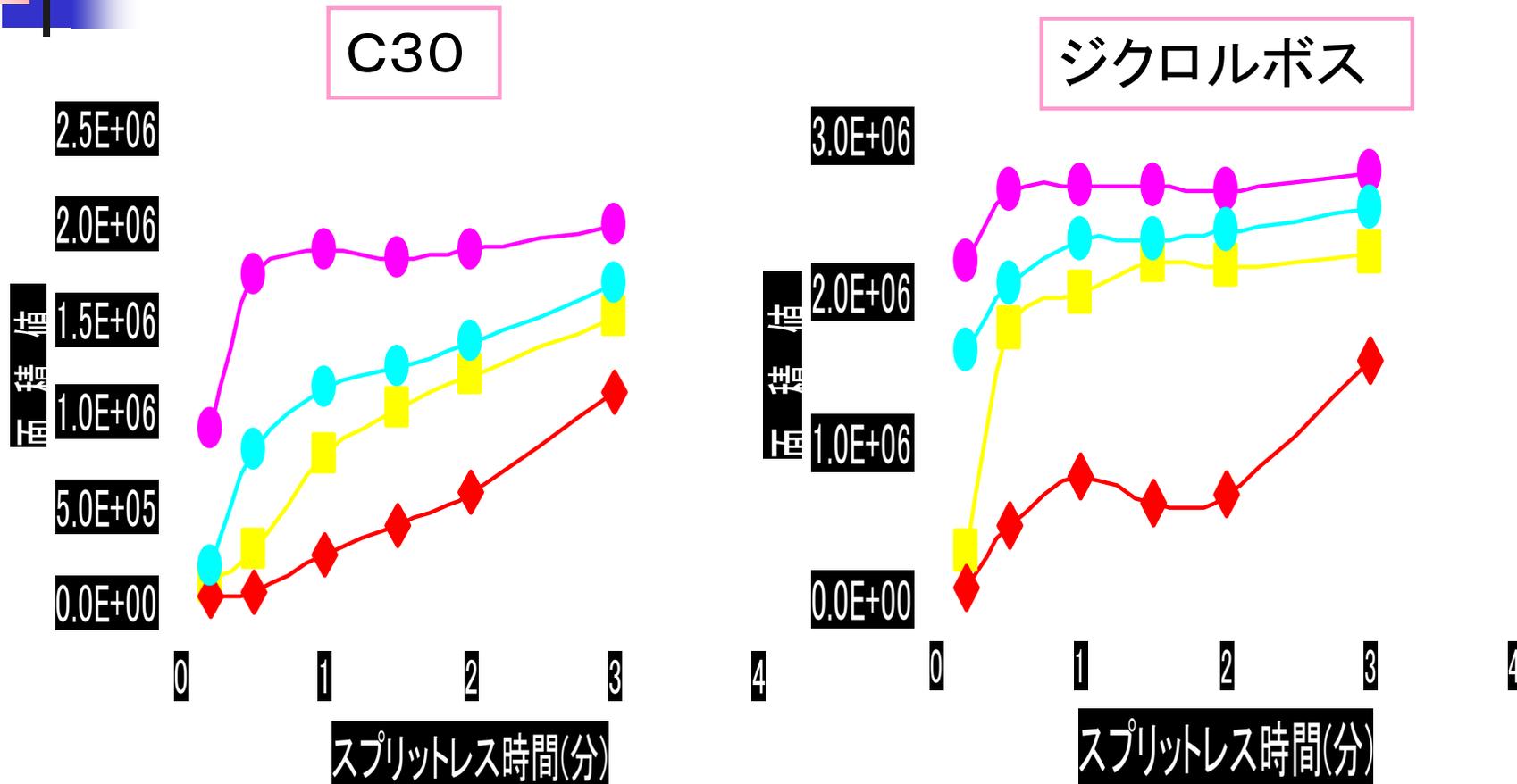
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■ ; 上、150kPa、
● ; 下、50kPa、● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
 スプリットレス時間と面積値の関係(2)。



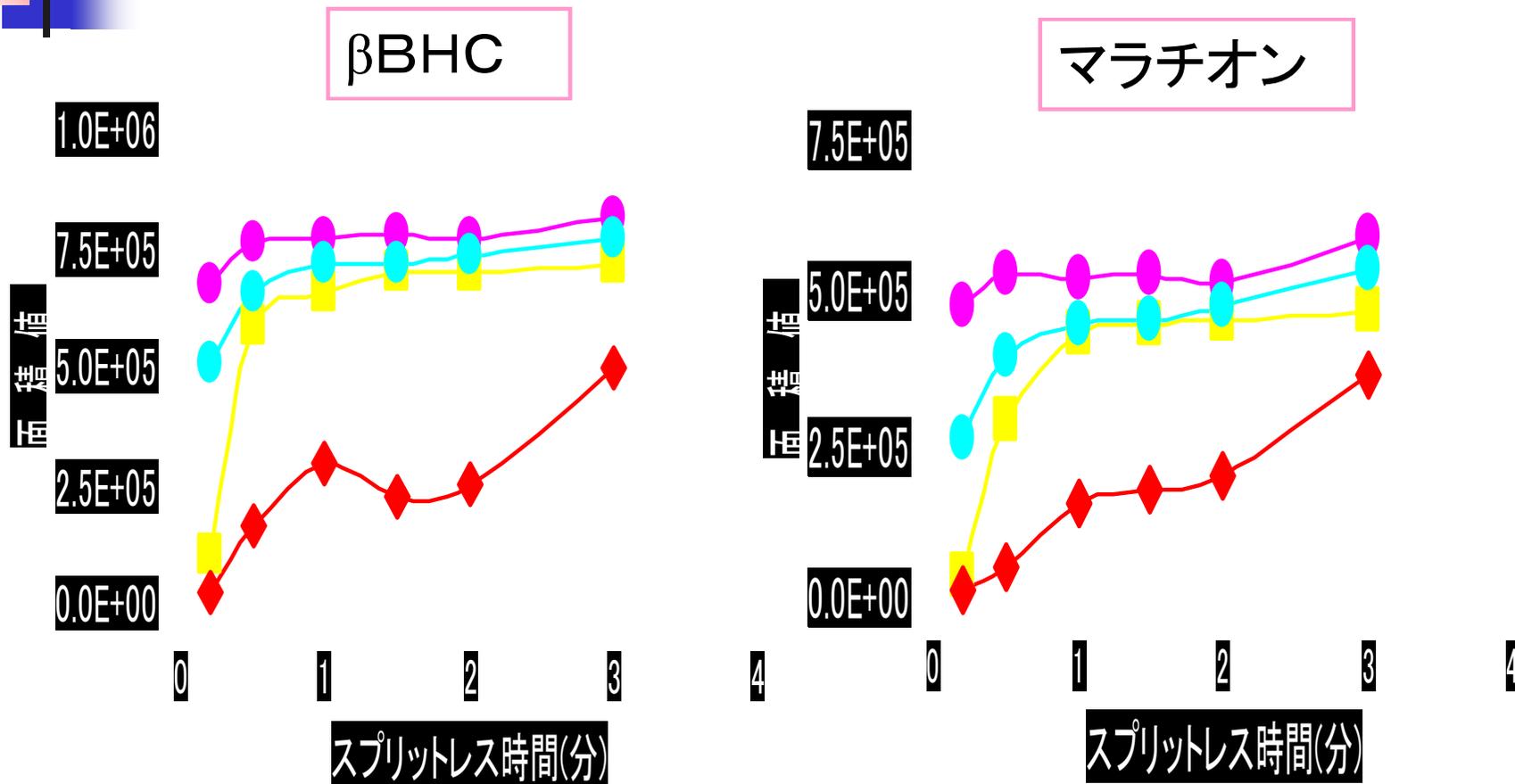
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
 ● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
 スプリットレス時間と面積値の関係(3)。



◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
 ● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

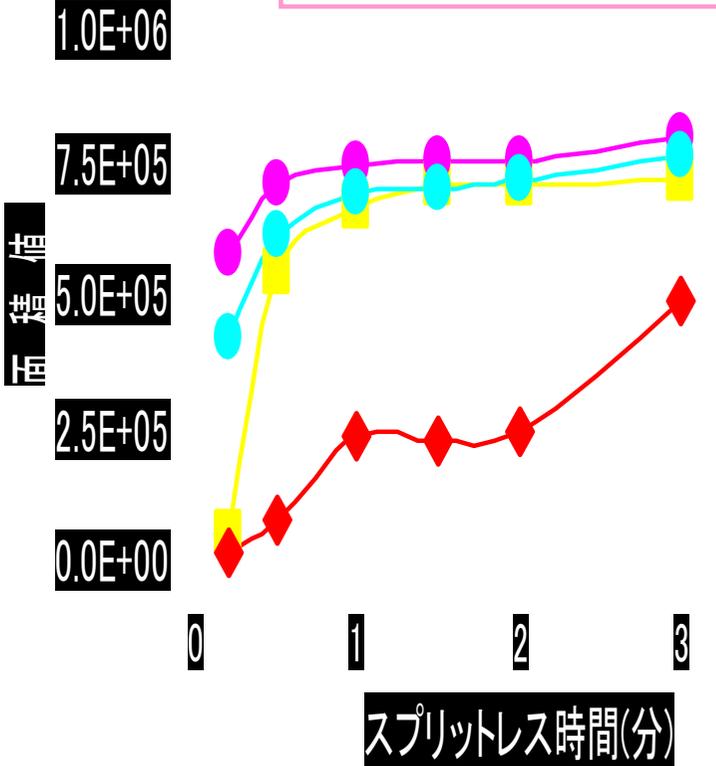
インサートのウール位置を上または下にした場合の、
 スプリットレス時間と面積値の関係(4)。



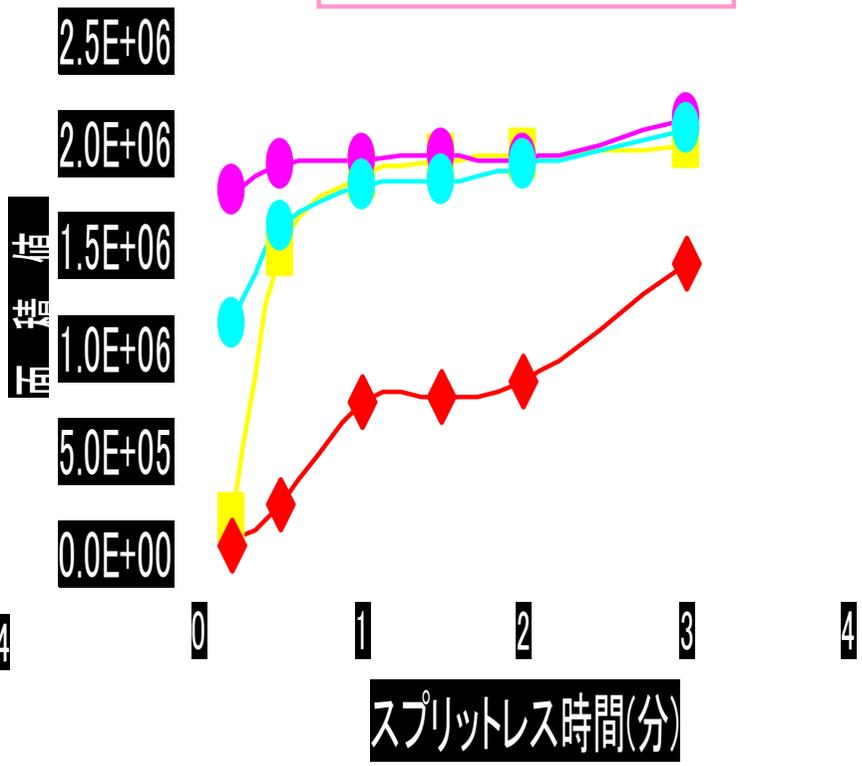
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
 ● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
 スプリットレス時間と面積値の関係(5)。

クロルピリホス

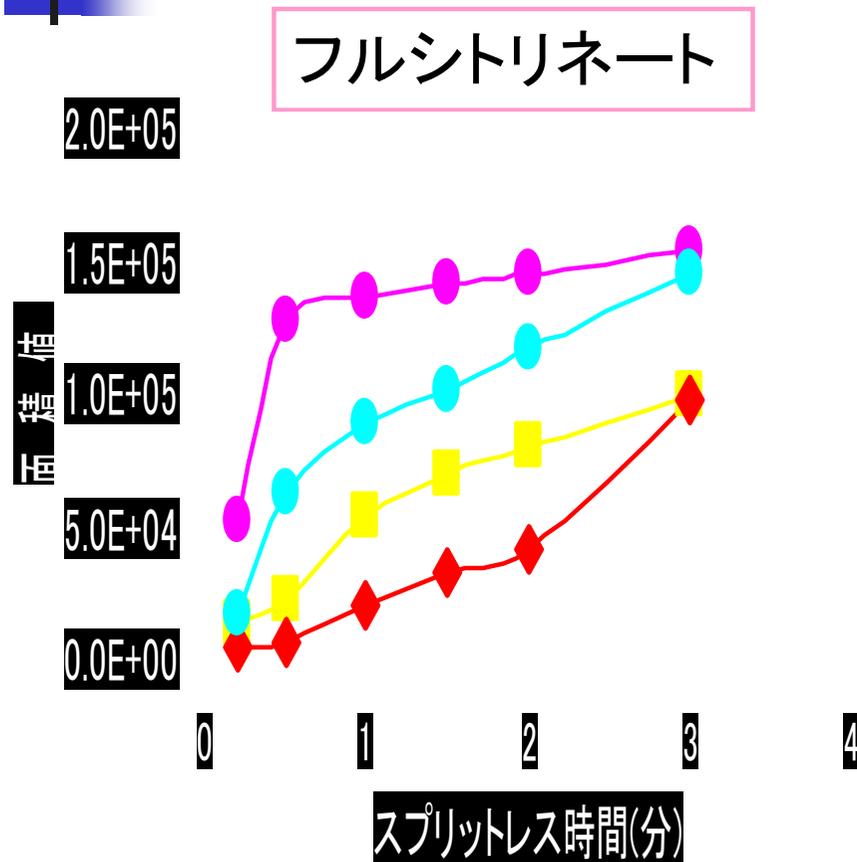


O, P' - DDT



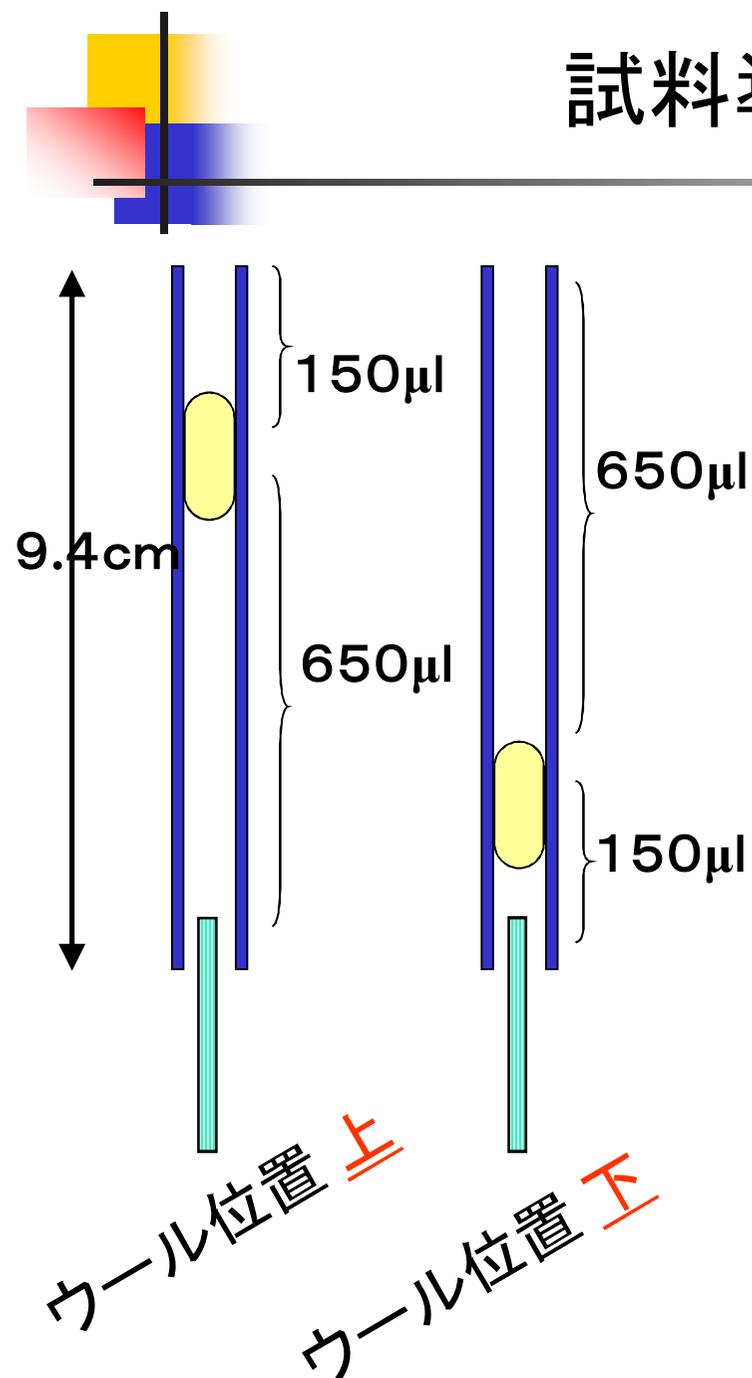
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
 ● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
スプリットレス時間と面積値の関係(6)。



◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

試料導入にかかる時間



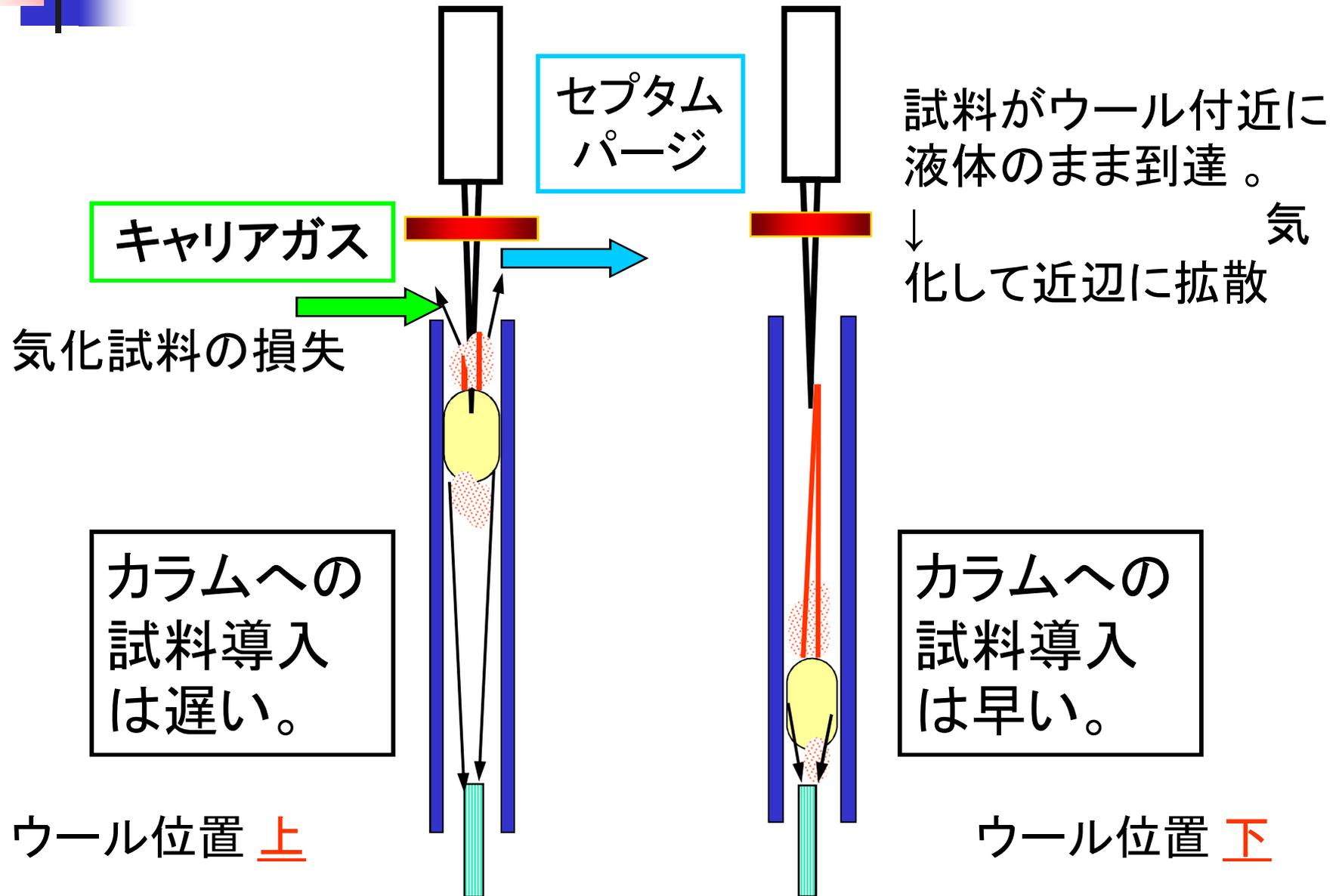
注入口でのキャリアガス流量と線速度

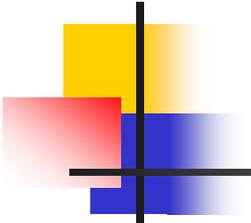
圧力	流量 (ml/min)	線速度 (cm/10sec)
50kPa	1.33	2.22
150kPa	2.20	3.81

カラムへの到達時間

ウール位置	初期圧力 (kPa)	到達時間 (min)
上	50	0.49
上	150	0.30
下	50	0.11
下	150	0.07

カラムへの試料導入について



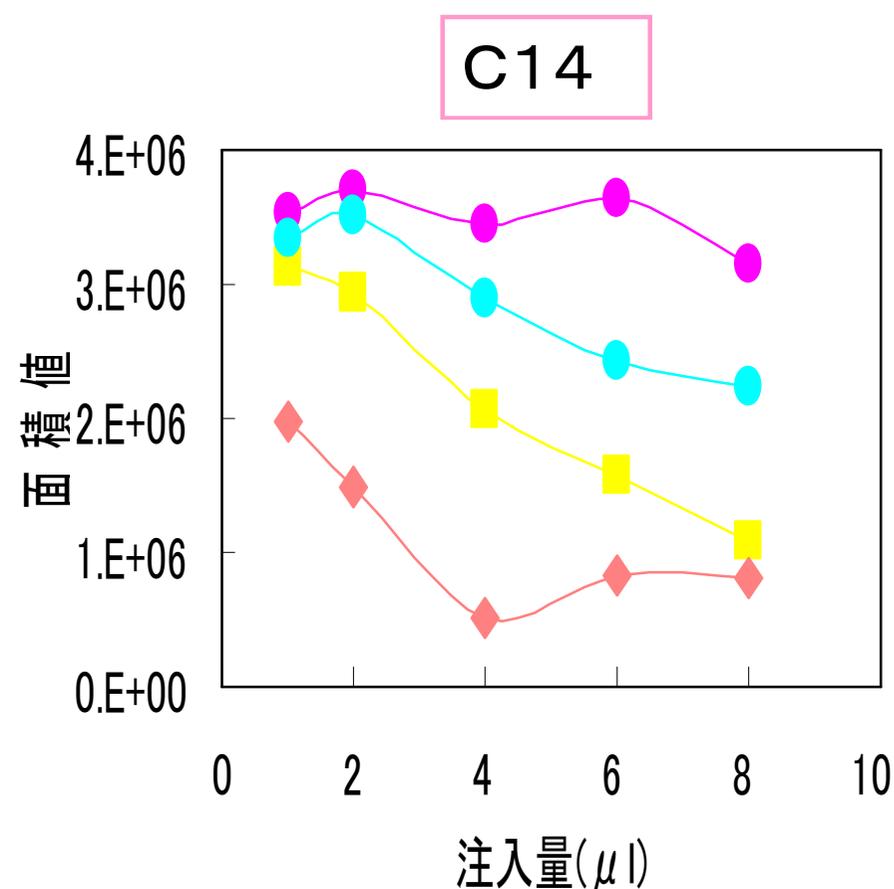
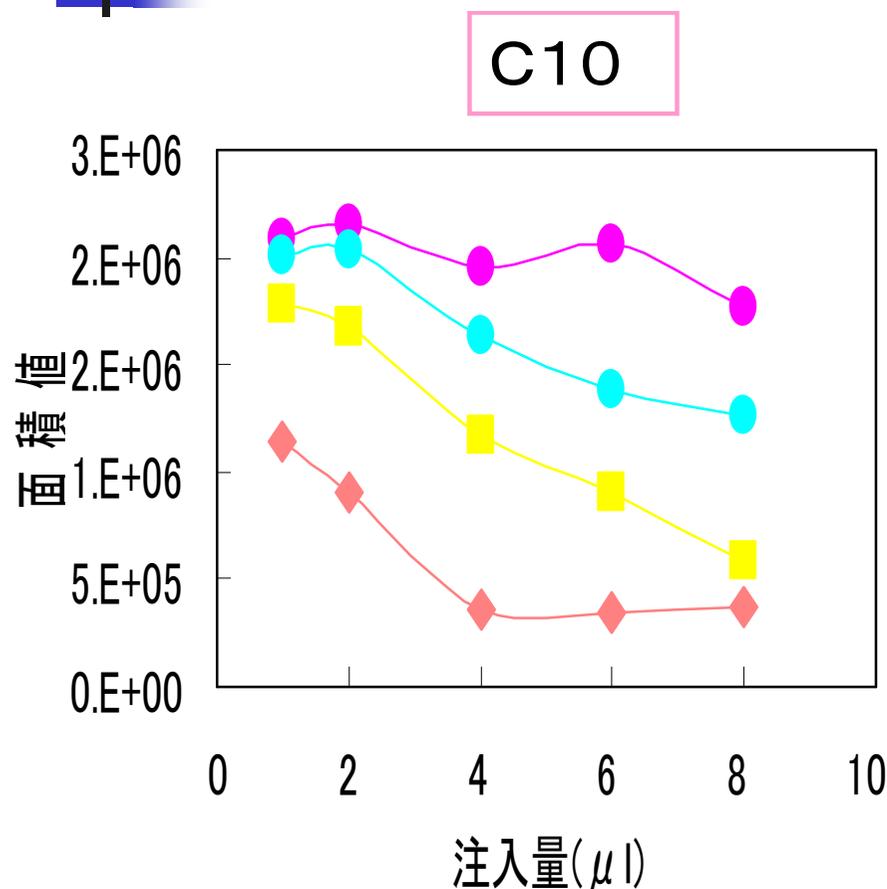


検討項目

インサートのウール位置を上または下にした場合の、

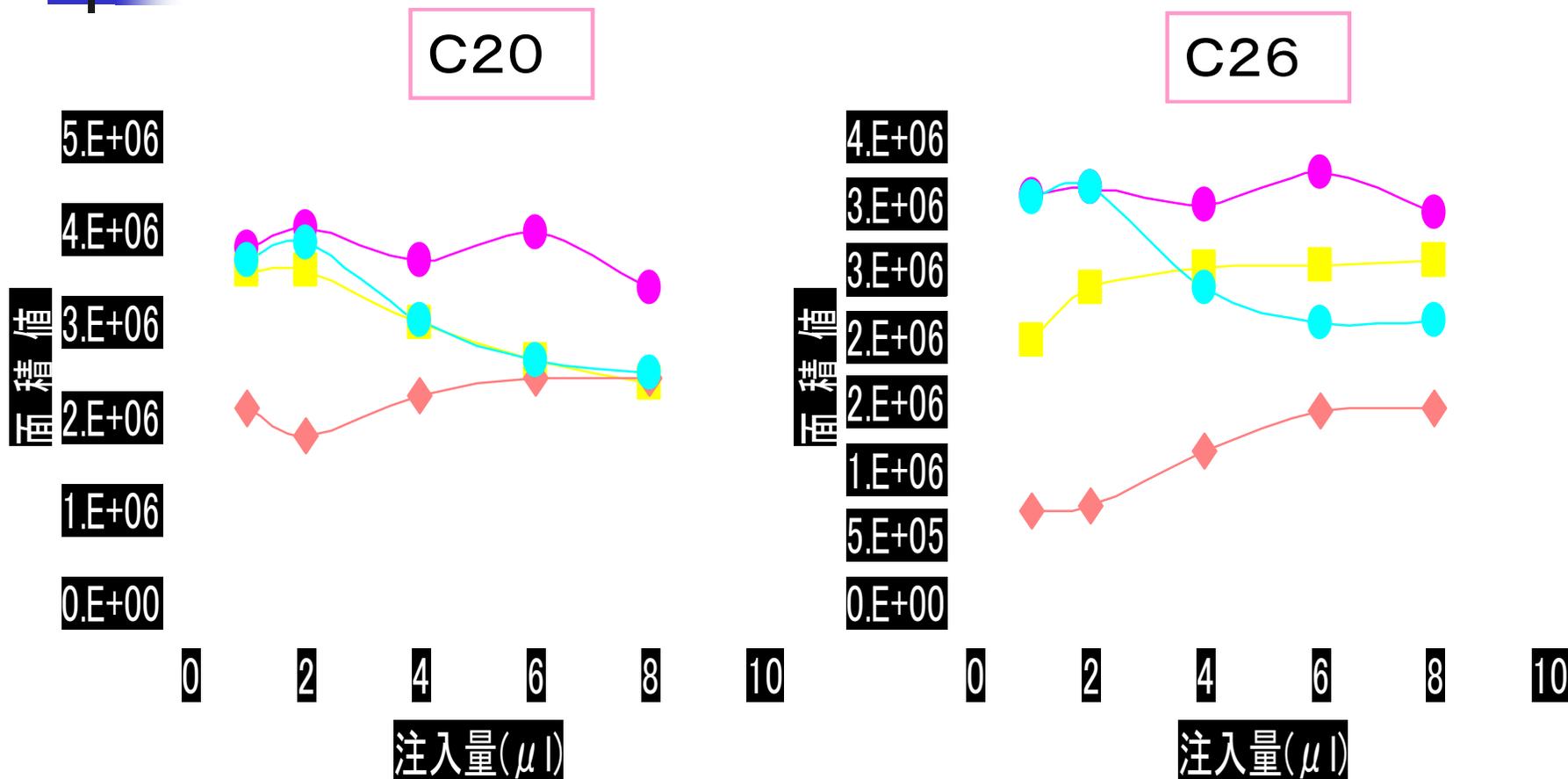
- スプリットレス時間と試料ピーク面積値の関係。
- 注入量(1 μ l、2 μ l、4 μ l、6 μ l、8 μ l)に対する試料ピーク面積値の関係。
- 再現性について。

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
注入量と面積値の関係(1)。



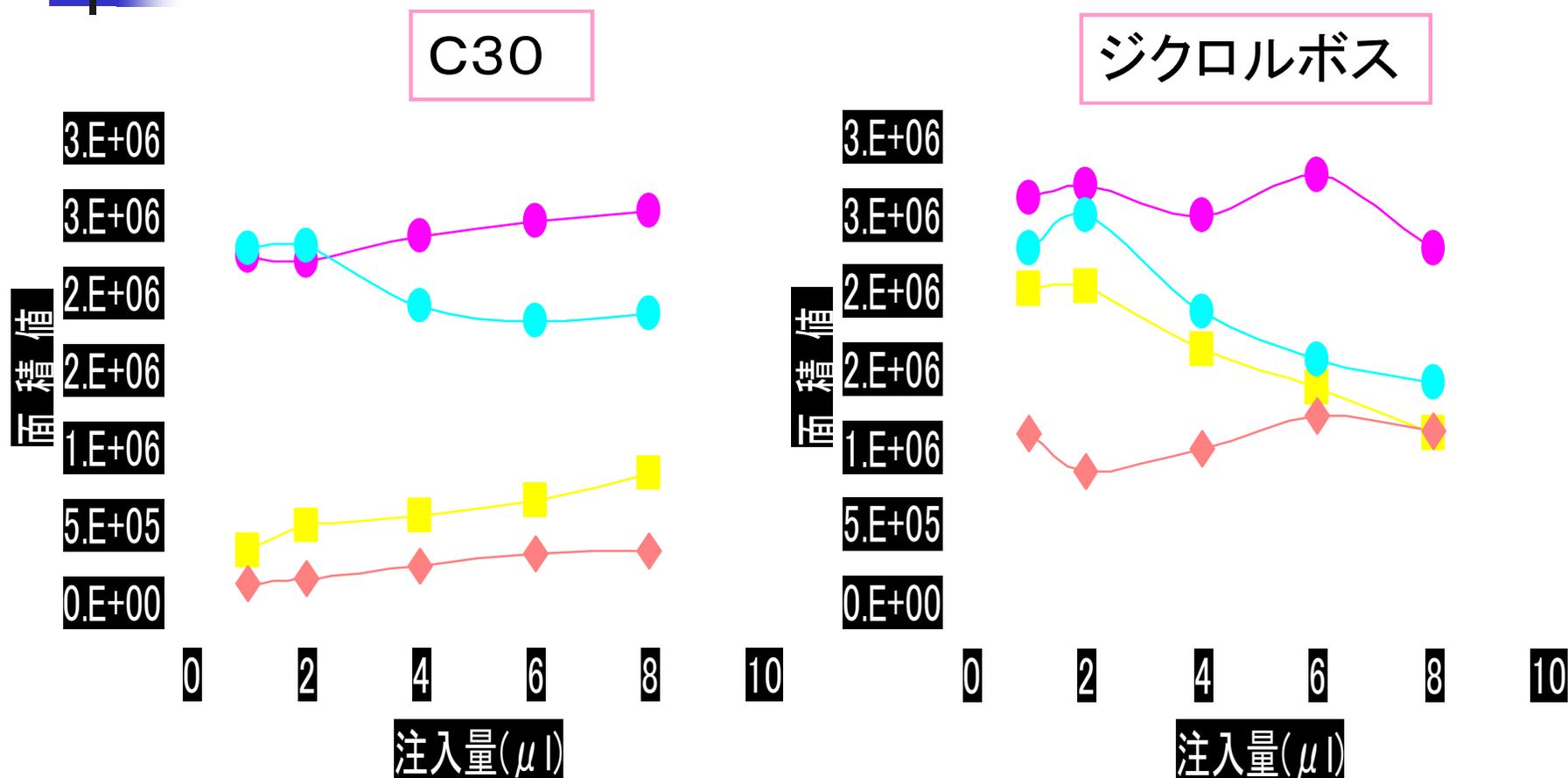
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■ ; 上、150kPa、
● ; 下、50kPa、● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
 注入量と面積値の関係(1)。



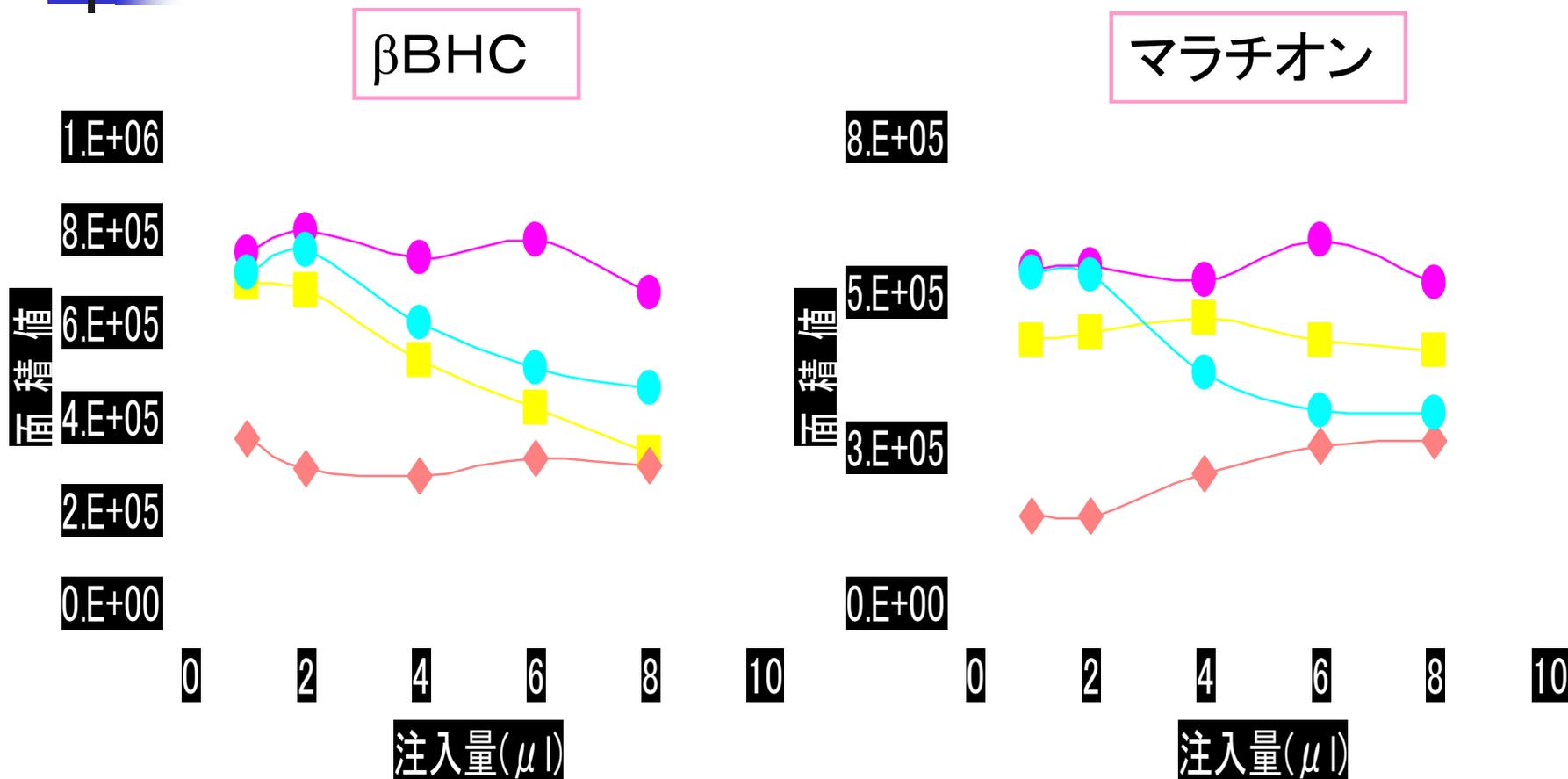
◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■ ; 上、150kPa、
 ● ; 下、50kPa、● ; 下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、
注入量と面積値の関係(1)。



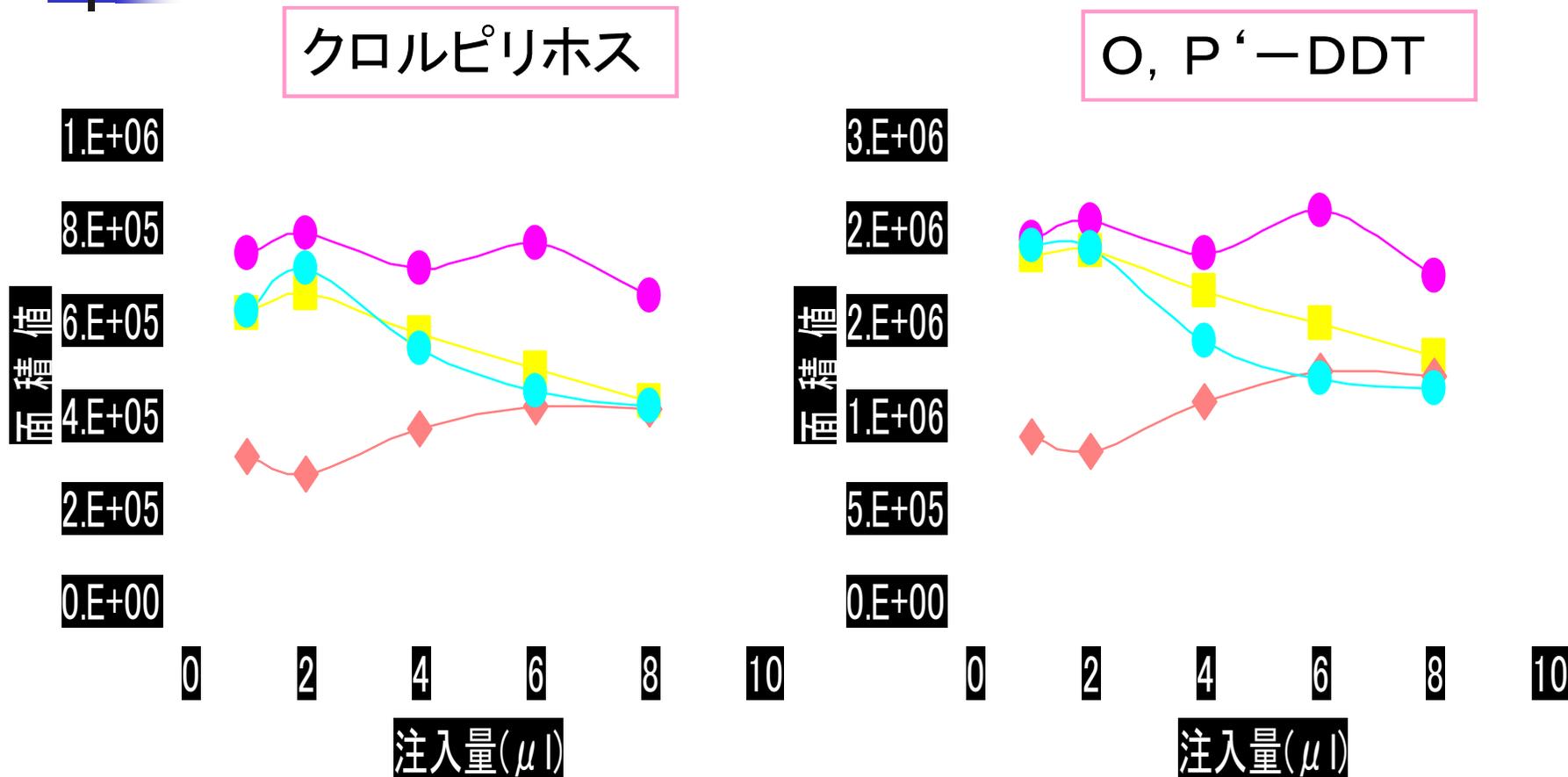
◆;ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■;上、150kPa、
●;下、50kPa、●;下、150kPa

インサートのウール位置を上または下にした場合の、 注入量と面積値の関係(1)。



◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■ ; 上、150kPa、
● ; 下、50kPa、● ; 下、150kPa

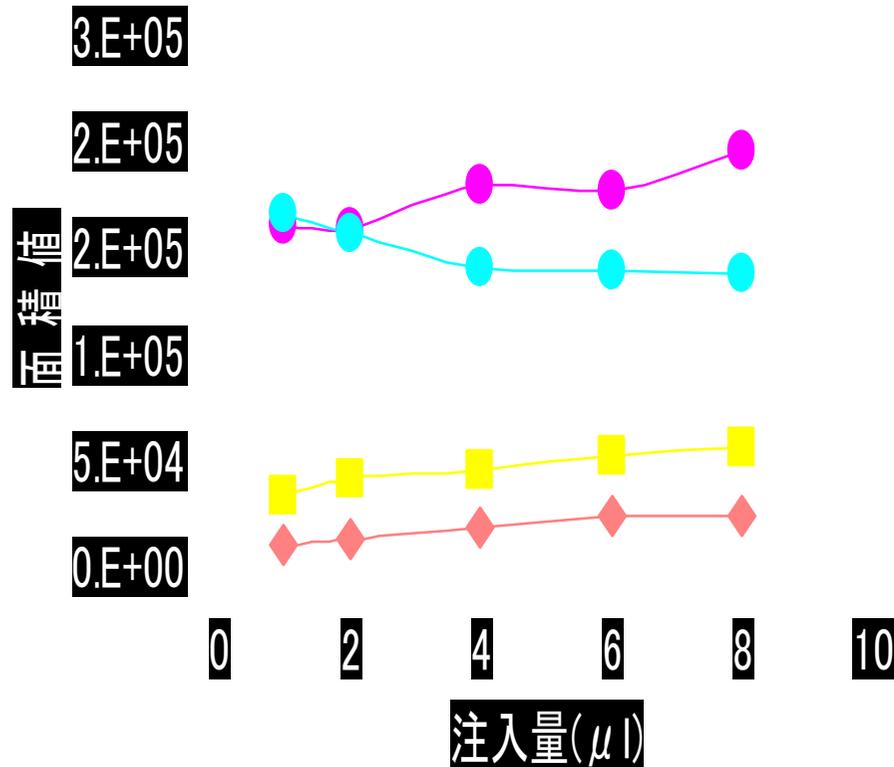
インサートのウール位置を上または下にした場合の、
注入量と面積値の関係(1)。



◆; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、■; 上、150kPa、
●; 下、50kPa、●; 下、150kPa

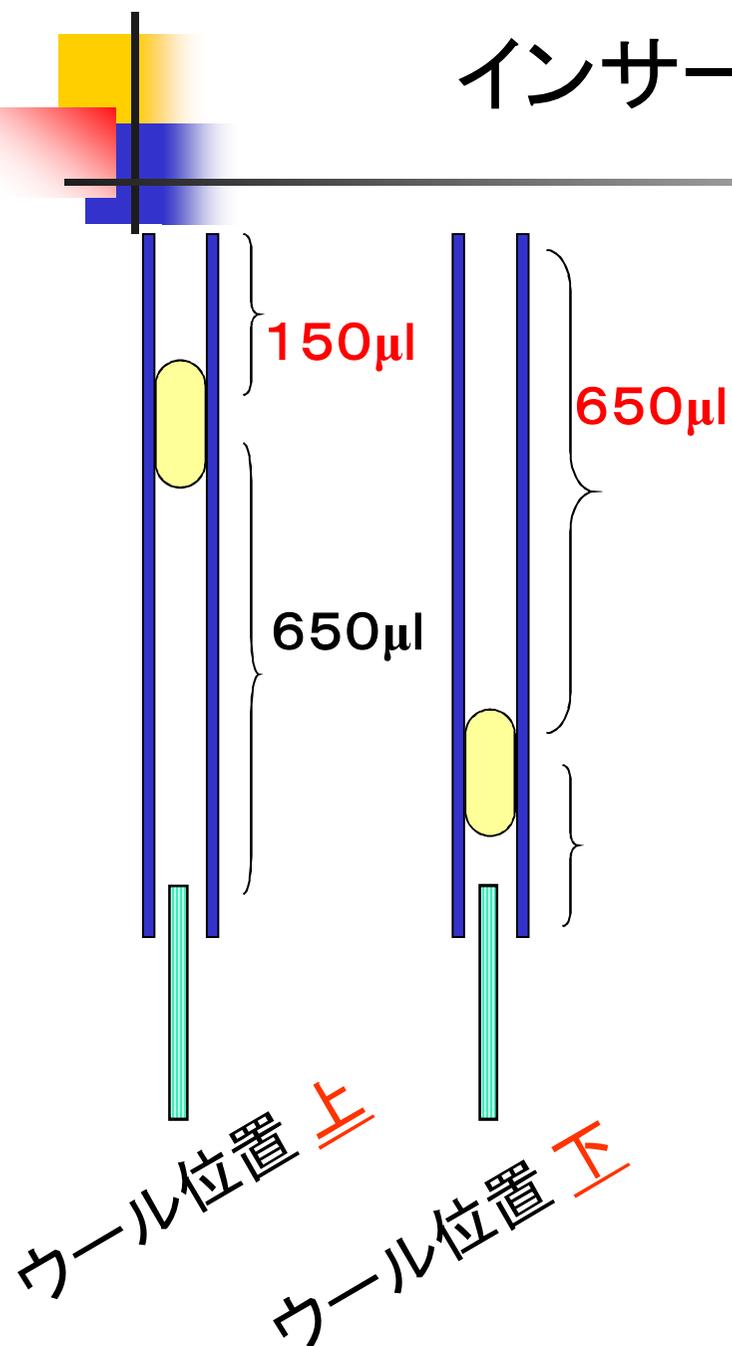
インサートのウール位置を上または下にした場合の、 注入量と面積値の関係(1)。

フルシトリネート



◆ ; ウール位置 上、初期圧力 50kPa、 ■ ; 上、150kPa、
● ; 下、50kPa、 ● ; 下、150kPa

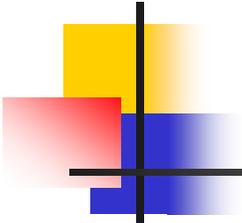
インサート内での気化容積



Hexaneの気化容積(μ l)

	注入量 (μ l)				
圧力	1	2	4	6	8
50kPa	224	448	896	1343	1791
150kPa	135	270	539	809	1079

* 注入口温度: 260 $^{\circ}$ C



まとめ

- 試料の気化はウール位置付近で行われる。
- ウール位置が下部であると、ウールとカラム先端間の容積が小さい。
- ウール位置は、下部であるほうが、カラムへの導入効率が良い。