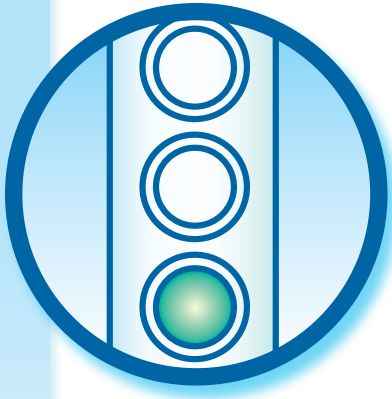




Liner Anatomy

ライナーの手引き





はじめに

カラムへのサンプルの移動が適切におこなわれているかどうかは、分離と、そしておそらくは、分析全体の成功に関わる問題です。注入からカラムへの移動までの間のサンプル保持容器として、ライナーは重要な役割を担っています。ライナーが変われば、その影響は変わります。間違ったライナーを使用すると分析結果に影響を及ぼす可能性があります。アプリケーションに適したライナーを正しく選択するためには、サンプル導入方法の理解が必要です。

スプリット注入

スプリット注入では、サンプルの一部を迅速かつ効率的にカラムへと導入します。スプリット注入は、汚い試料や高濃度の試料（フレグランス、フレーバーや石油試料など）によく用いられます。さらに、スプリット注入は、パージ&トラップやヘッドスペースのようなガス分析においてシャープなピークを維持するためにも使用されます。スプリット比はカラムへの導入量を調整します。また、精確さと精度の高い結果を得るためには、迅速かつ効率的な気化と速やかなカラムへのサンプルの移行が必要です。

スプリットレス注入

スプリットレス注入は微量分析（環境や食品安全試料など）に使用されます。スプリットレス注入では、スプリットバルブが閉じられている間に、サンプルがカラムへと導入されます。カラムへの移行が比較的遅いため、ピークが広がる可能性があります。そこでスプリットレス注入では、対称でシャープなピークとなるように分析条件を最適化する必要があります。とりわけ、オープン初期温度設定が重要となり、これにより分析種をカラム入口で濃縮し、ピークの広がりを収束できます。

PTV (PROGRAMMABLE TEMPERATURE VAPORIZATION) 及び LVI (LARGE VOLUME INJECTIONS) 注入口

従来のホットスプリット注入やホットスプリットレス注入とは異なり、PTVやLVI注入では一般に注入初期温度が低いため、溶質をカラムへ導入する前に溶媒を排出することができます。その後急速に注入口温度を上げて分析種をカラムへと導入しますが、この際分析種がカラム入口で広がらないように注入口温度はできる限り低い温度設定にします。PTVやLVIは、熱に不安定な化合物（ニトログリセリンやPETNといった爆薬物など）を“穏やかに”導入してくれます。さらにこれらの注入法では、ホットスプリット注入やホットスプリットレス注入比べ、サンプル注入量は最大100倍程度多くできます。このため、分析感度が上がり、試料の濃縮量を上げることができます。

ただし、大容量注入では、リテンションギャップ（内径0.53mmの液相が塗布されていない不活性化処理済みキャピラリーで、一般には長さ2-3m）の使用が必要です。PTVの場合、スプリットバルブから溶媒を排出しているかぎりリテンションギャップは不要です。

コールドオンカラム注入

一般に、真の“コールドオンカラム注入口”は、他の注入法と同じ意味でのライナーは必要としません。しかし、Gerstel PTV注入口と専用に設計されたオンカラムライナーは、真の“コールドオンカラム注入”をおこなうことができます。真の“コールドオンカラム注入口”であろうとモディファイされたPTVであろうと、この注入法はディスクリミネーションと化合物の分解を劇的に緩和しますが、シャープで対称なピークを得るためには分析種によっては、カラム入口で濃縮するためにリテンションギャップを使用する必要があります。

直接注入

直接注入では、基本的に、加熱されたライナー及びライナーとカラムの接続部を通して試料全体がカラムへと移行します。この注入法はスプリットレス注入の代替として使用されることがあります。

ライナー充填物

ライナーの充填物とその位置は、サンプルの気化と均一化を助け、不揮発性物質がカラムへと入るのを防ぎます。それはスプリットレス注入だけでなく、特にスプリット注入において比較的分子量の大きな化合物の精確さと精度の高い分析結果を得るのに役立ちます。Restekの非常に不活性度の高い処理技術は、ウールにも有効です。

ライナー充填物と位置

グラスウールは最も一般的な充填物で、気化を助け、不揮発性化合物をよく捕捉します。他の充填物と比べ、最も費用対効果の高い充填物です。

特にオートサンプラを使用したスプリットレス注入の場合、ウールはたいていライナー底に近いところに充填されます。このようにしないと、スプリットレス注入ではライナー内での試料の滞留時間が比較的に長いので、気化溶媒の膨張によりライナー上部から溶質が気化溶媒と共に逆流してしまう可能性があります。試料がライナーの底にあるウールに沈着すると、最も揮発性の高い溶質を除く全てがウール内で気化し、溶媒のみがライナー内に膨張します。



Restek プレシジョンライナー、ウール入り

特にオートサンプラを使用したスプリット注入では、ウールはライナーの中央もしくは上部付近に充填されるのが一般的です。スプリット注入ではライナー内での試料の滞留時間が非常に短いため、注入口温度の高い位置で試料を留めることで、試料は気化されやすくなります。ウールはライナーの熱容量を高

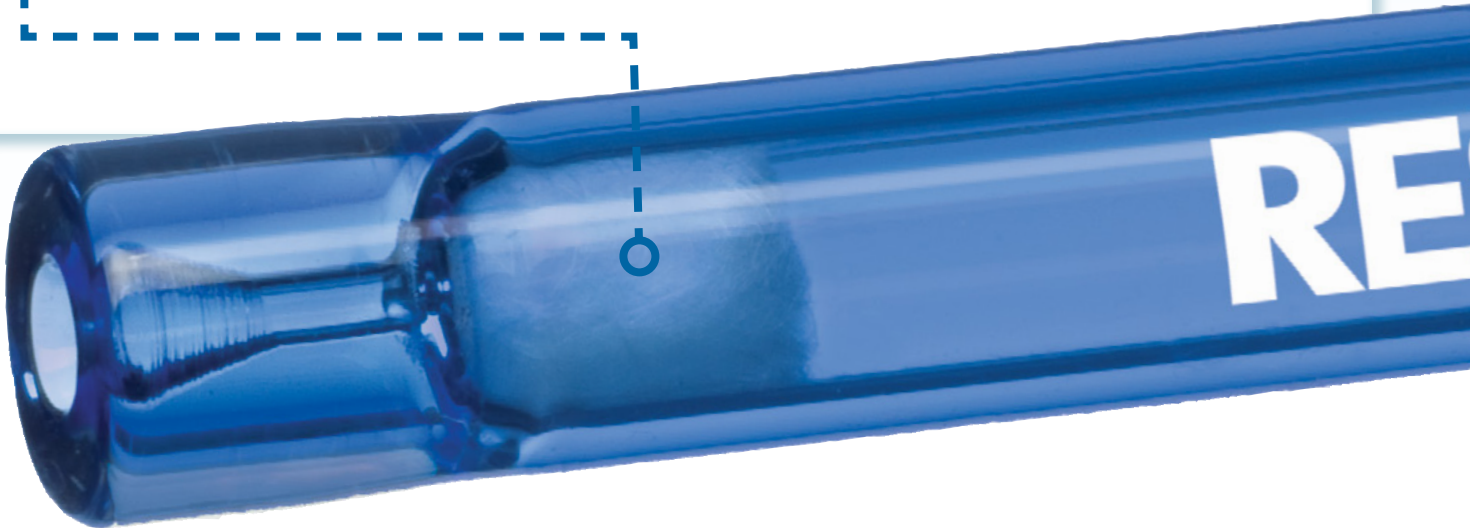
め、温度を維持するのに役立ち、再現性の向上につながります。さらに、シリンジニードルがウール内に入るような位置にウールがある場合、ウールはニードル先端の拭き取りにも役立ち、これにより注入再現性がよくなります。Restekのプレシジョンライナーがウールをライナーの比較的高い位置に充填し、上下のディンプルで位置を固定しているのもこのためです。もちろん、注入再現性にはシリンジのメンテナンスが重要ですし、ニードルがウールを引っ張ってしまう可能性もあり、ウールの位置がずれるとその効果はなくなってしまいます。

ウールが悪影響を与える場合もあります

ウールの不活性技術が向上するに従い、より多くのアプリケーションでそのメリットが活用できるようになりました。しかし、アプリケーションによっては痕跡レベルの活性点でも問題となります。そのような場合、とりわけ、ライナー充填剤の活性が問題となるスプリットレス注入において、サイクロダブルテーパーのようなライナーが有効です。



Restek サイクロダブルテーパーライナー





RESTEKの 不活性化処理技術

ライナー及びその充填剤には、試料の吸着(可逆的もしくは不可逆的)及び試料の分解を防ぐため、非常に不活性であることが求められます。

応答値が低かったり、ピークが出なかったり、ピークがテーリングするといった多くのクロマトグラフィーの問題は、注入口ライナーの活性によって引き起こされます。これにより、定量が難しくなり、とりわけ高感度分析では問題となります。Restekのライナーはその優れた不活性度により、分析種のカラムへの正確な移行、良好な応答値及びピークの対称性を保証します。最先端の不活性化処理工程は、様々な分析種に対して不活性なライナー及びウールをご提供します。

ライナー充填物のセクションで紹介したように、多くのアプリケーションでは、グラスウールは最も精確さと精度の良い結果を得るために必要なものです。しかしそれはまた、試料との望ましくない相互作用を生じうる物理的かつ化学的な活性点の源でもありました。

ライナーの活性について懸念せずにウールによるメリットを活用するためには、高純度で不活性化なウールの使用が必要です。Restekのプレミアムライナーには、一般的に使用されているほうけい酸グラスウールよりもはるかに純度の高い石英ウールが充填されています。不活性化後のウールの取扱いもまた活性点の原因となるため、プレミアムライナーは充填後に不活性化処理され、優れた不活性度と良好なロット再現性を提供します。

TECH TIP: Restekプレミアムライナーの取付け方向はわかりやすくなっています。
ライナーはRestekロゴのRがカラム側になるように取付けます。

RESTEK



容積と内径

試料の気化体積と線速度はライナーサイズの見込に重要です。

試料の気化体積

液体試料がライナー内で気化すると、その体積は著しく膨張します。注入した試料の気化体積がライナーの有効体積を超えないように注意する必要があります。RestekのSolvent Expansion Calculator (www.restek.com/calculators)を使用して、ご使用の条件下における気化体積を計算してみてください。以下に一般的なライナーの物理的体積と有効容積さらにSolvent Expansion Calculatorの計算結果の例を示します。



ライナー	注入口	ライナー概算容積 (μL)	
		物理的	有効*
4 mm ID ストレート Agilent GC用	Split/Splitless	990	495
2 mm ID ストレート Agilent GC用	Split/Splitless	250	125
5 mm ID ストレート Thermo TRACE GC用	Split/Splitless	2,060	1,030
3.5 mm ID ストレート 島津製作所 2010 GC用	Split/Splitless	914	457
4 mm ID シングルテーパー Agilent GC用	Split/Splitless	900	450
5 mm ID シングルテーパー Thermo TRACE GC用	Split/Splitless	2,000	1,000
3.5 mm ID シングルテーパー 島津製作所 2010 GC用	Split/Splitless	740	370
ダブルテーパー Agilent GC用	Split/Splitless	800	400
サイクロスプリッター Agilent GC用	Split/Splitless	820	410
4 mm ID 低圧損 Agilent GC用	Split/Splitless	850	425
1.5 mm ID バッフル Agilent GC用	PTV	150	75

*有効容量は物理的体積の約半分です



線速度

内径の細いライナーを見込すると、線速度はより速く(所定の流量に対して)なります。これにより試料はカラムへ素早く導入され、注入バンド幅は狭まり、効率が良くなるため、シャープなピークになります。これはまた、パージ&トラップ法やヘッドスペース法によって導入される揮発性の高い成分の分析や、0.18mm、0.15mmもしくは0.10mmといった内径の細いカラムを使用する場合にも重要です。

パラメータ	溶媒気化体積例	
	例1	例2
溶媒	ヘキサン	水
注入口圧力(psi)	15.8	15.8
注入口温度(°C)	250	250
気化体積 (μL)	159	1,145

注入口圧力:15.8psi カラム流量:1.5mL/min
内径0.25mm、長さ30mのカラム オープン温度:40°C

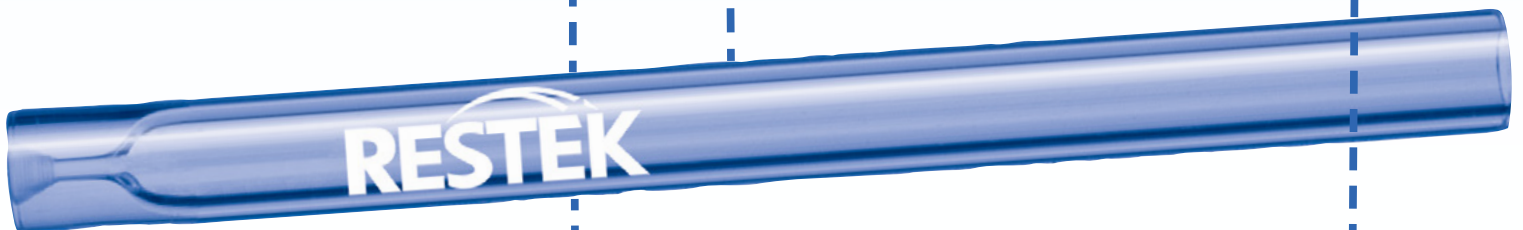


ライナーメンテナンス

試料はシステムを汚染する場合があります。以下の問題を避けるためにはライナーは定期的に変換する必要があります。

- ・ 試料の分解による感度低下
- ・ 試料の吸着によるピーク形状の劣化及び感度低下
- ・ ディスクリミネーションによる特定の分析種(高分子量化合物など)のロス
- ・ 面積値の再現性の低下
- ・ コンタミネーションやセパタムくずによる不純物ピークや不必要な試料の相互作用

その他の消耗品と同様、ライナーも使用前に短時間加熱してコンディショニングしてください。分析条件と同じもしくは、可能であればそれよりも少し温度を上げて(+10℃くらい)ブランク注入を数回おこなうことで、コンタミネーションを除去できます。





形状

最もシンプルなライナーは充填物の有り無しに関わらず、ストレートタイプです。しかし、多くのライナーは特別な形状で設計されています。その目的の主なもの、特にスプリットレス注入において試料の気化を助けることと分析種の保護です。

気化の促進

ディスクリミネーション(高沸点化合物と低沸点化合物もしくは非極性化合物と極性化合物の間の)を最小限に抑えるために、ライナーによってはグラスウールが充填されていたり、複雑な流路が設計されていたりします。



Restekプレジジョンライナー、ウール入り

TECH TIP: EPC制御のGCにおける直接注入用のドリル加工(穴が開いている)されたユニライナーをご存知でしょうか。適切なスプリットレス条件下において、完全な試料の移行が可能一方で、ドリル加工されたユニライナーは、カラムとのリークのない接続を経て試料を移行します。この接続はまた、試料が注入口と接触するのを防いでくれます。

目的化合物が溶媒ピークのテーリングの影響を受ける可能性がある場合には、ライナー下側に穴があいたユニライナーをご使用ください。塩素系農薬の分析や水注入もしくは溶媒ピークの十分後に目的化合物が溶出する場合には、ライナー上側に穴があいたユニライナーをご使用ください。



ユニライナー 下側ホール

試料の保護

試料によっては、特に高温の金属表面と接触した際に、注入口内で分解するものもあります。ライナーによっては、注入口との接触を最小限にするために特別に設計されたものもあります。これは注入口内での試料滞留時間が比較的最長いスプリットレス注入においてとりわけ重要です。



Restekシングルテーパーライナー



Restekダブルテーパーライナー

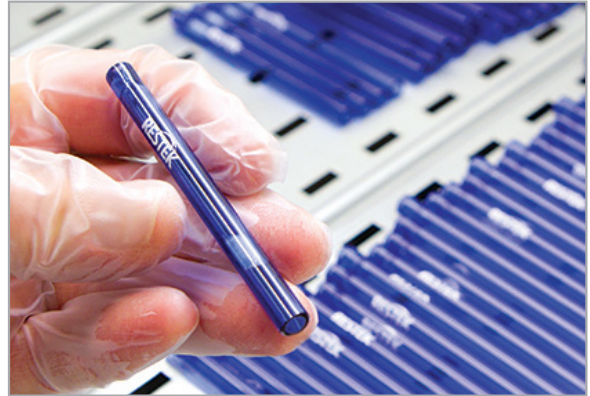
両方の特徴を兼ね備えたライナー



Restekシングルテーパーライナー、ウール入り



Restekサイクロダブルテーパーライナー



Topaz GC インレットライナー

Topaz GCインレットライナーの革新的技術とその不活性度は次のレベルへ：

- **不活性化処理** — 微量分析における精確さと精度に重要な極めて低い分解性。
- **再現性** — 様々な化合物に対する優れた信頼性を維持するための厳しい製造管理と品質検査。
- **生産性** — GC稼働率とスループットを最大限にあげる極めて清浄なライナー。
- **100%の満足度** — ライナーの性能がお客様の期待にそぐわない場合、交換もしくは返品に対応します。

Topazライナーは100%満足度保証

全てのTopazライナーは独自の製造工程により生産され、その品質検査は業界で最も厳しいもののひとつです。Topazライナーはお客様の期待を超える優れた性能をご提供します。



不活性化

検出下限への要求が厳しくなるにつれ、化合物の分解を生じるようなライナーの活性が最小限であったとしても、ピークのテーリングやレスポンスの低下など様々な問題をもたらす可能性はあります。Topazライナーの開発において、Restekは化合物の分解を極めて低くする新しい不活性化処理技術を生み出しました。

図1. 高い反応性をもつ2,4-DNPによる比較(特にウールを使用する場合、高い不活性化度が重要となります)

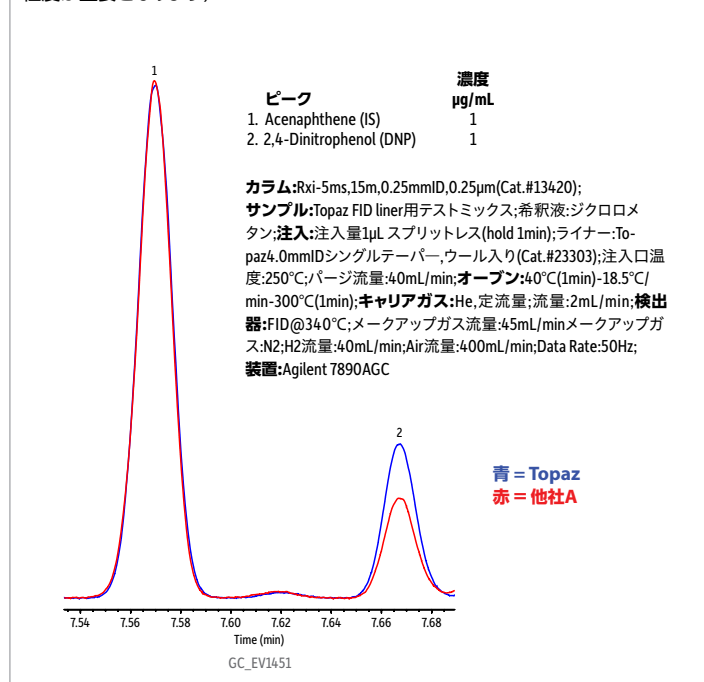


図2. ライナーの不活性化度の指標であるカルバリルによる比較

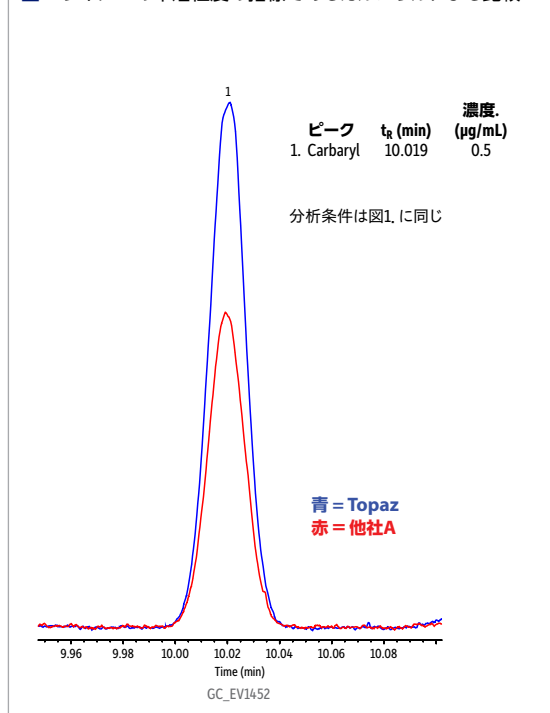
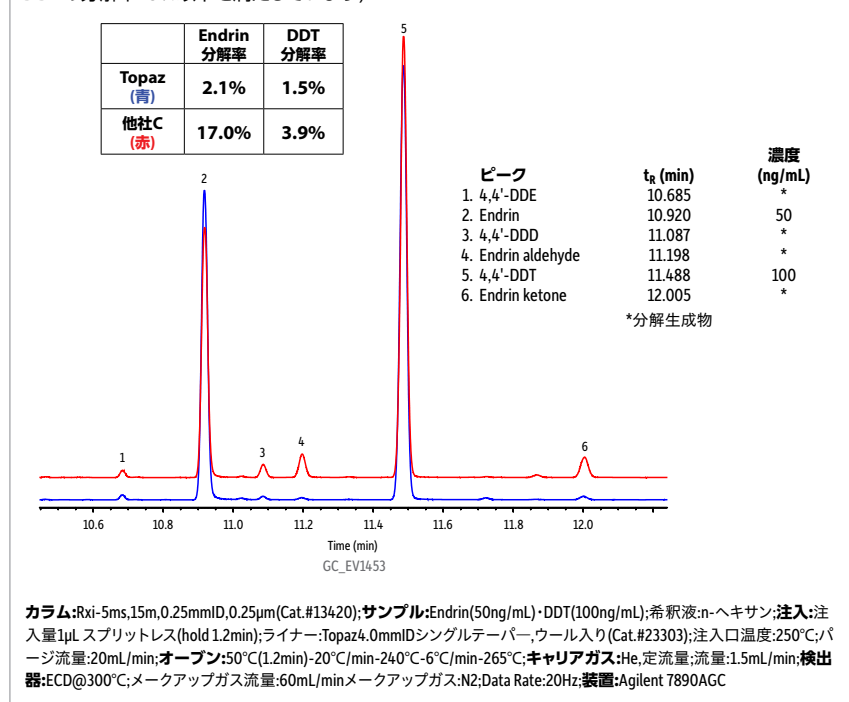


図3. エンドリン及びDDTの分解による比較(TopazライナーはEPAメソッド8081のエンドリン及びDDTの分解率15%以下を満たしています)



ライナーの不活性化度は、ライナーと活性のある化合物との間の不必要な反応(化合物の分解や吸着)がどの程度減少したかによって評価できます。ライナーとウールを徹底的に不働態化するTopazの不活性化処理技術により、ライナーは様々な反応性のある化合物に対して不活性化度が非常に高くなります。この不活性化度は、ピークの対称性や応答値を改善し、定量の精確さと精度を上げます。

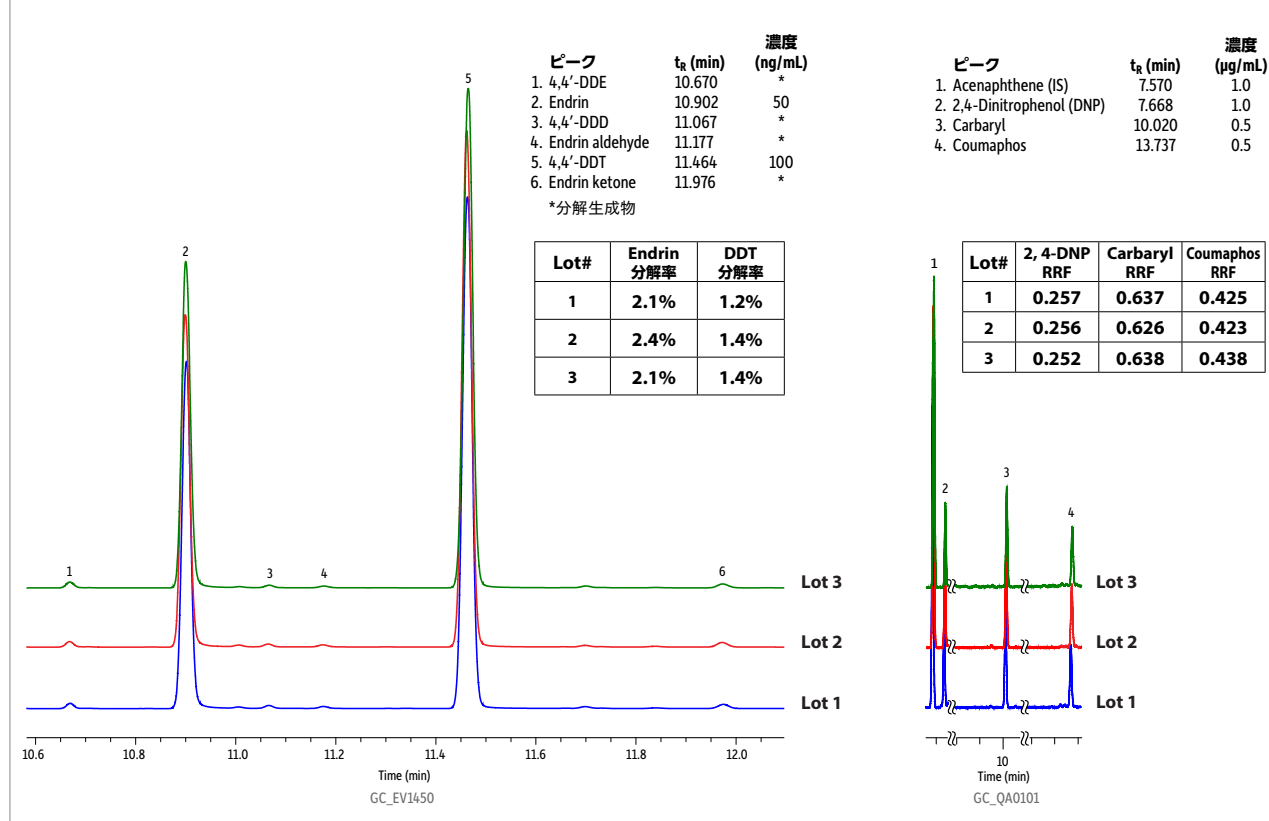
不活性化されたTopazライナーは、不要な化学的相互作用を防ぎ、分解を最小限に抑えることで、データの質と信頼性を向上させ、さらには装置のダウンタイムも減らします。2,4-DNP、カルバリル、エンドリンやDDTといった不安定な化合物の微量レベルの測定が要求されるGC分析においても、非常に不活性化度の高いライナーは高品質な結果をご提供します。

再現性

新しいTopazライナーは厳しい製造管理のもとで生産され、業界固有の品質検査をおこない、全てのロットにおいて、幅広い化合物に対して優れた信頼性と不活性度が維持されていることを確認します。Restekはライナー製造におけるロット間再現性を確保することで、お客様の日常作業における不確実性を排除します。

Topazライナーはメソッド要件を超えるべく検査されているわけではありません。また、業界標準を超えるべく検査されているわけでもありません。RestekがTopazライナーを製造し、品質検査をおこなうのは、常にお客様の期待を超えるような質の高いデータと整合性をご提供するためです。

図4. ロット間差の比較(DDT及びエンドリンによる分解率と2, 4-DNP、カルバリル及びクマホスの応答値)



GC_EV1450分析条件:

カラム:Rxi-5ms,15m,0.25mmID,0.25µm(Cat.#13420);サンプル:Endrin(50ng/mL)・DDT(100ng/mL);希釈液:n-ヘキサン;注入:注入量1µL スプリットレス(hold 1.2min);ライナー:Topaz4.0mmIDシン グルテーパー,ウール入り(Cat.#23303);注入口温度:250°C;パージ流量:20mL/min;オープン:50°C(1.2min)-20°C/min-240°C-6°C/min-265°C;キャリアガス:He,定流量;流量:1.5mL/min;検出器:-ECD@300°C;メークアップガス流量:60mL/minメークアップガス:N₂;Data Rate:20Hz;装置:Agilent 7890AGC

GC_QA0101分析条件:

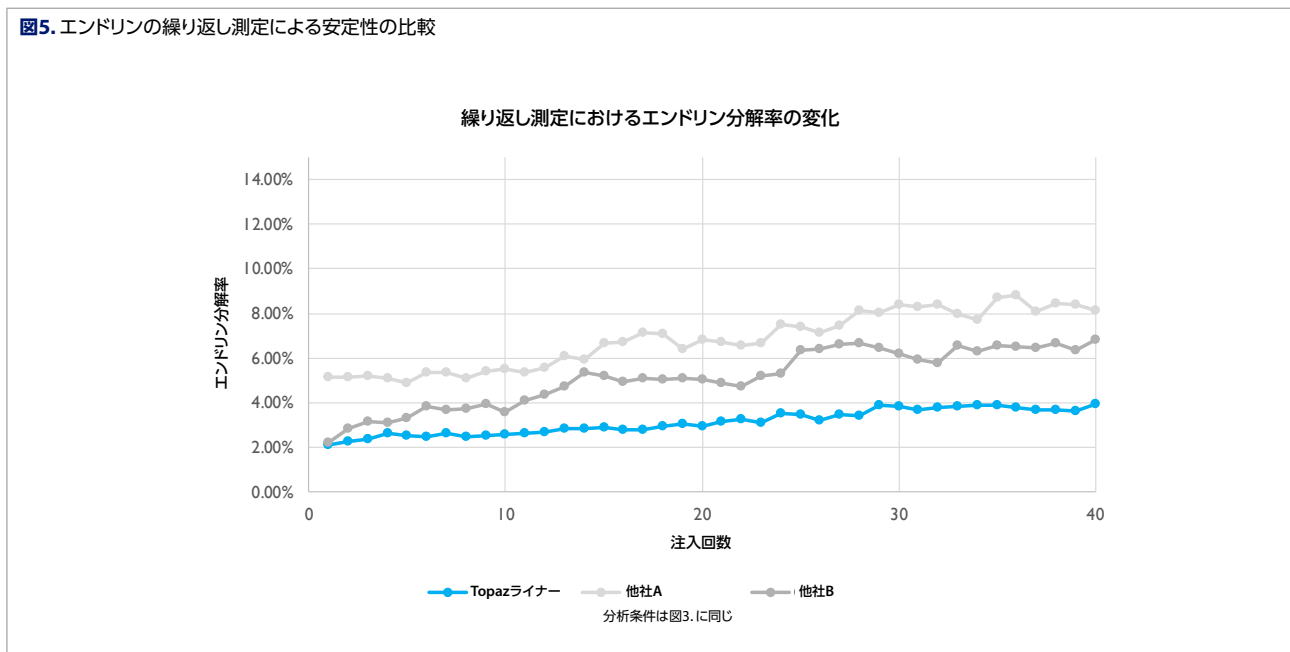
カラム:Rxi-5ms,15m,0.25mmID,0.25µm(Cat.#13420);サンプル:Topaz FID liner用テストミックス;希釈液:ジクロロメタン;注入:注入量1µL スプリットレス(hold 1min);ライナー:Topaz4.0mmIDシン グルテーパー,ウール入り(Cat.#23303);注入口温度:250°C;パージ流量:40mL/min;オープン:40°C(1min)-18.5°C/min-300°C(1min);キャリアガス:He,定流量;流量:2mL/min;検出器:-FID@340°C;メークアップガス流量:45mL/minメークアップガス:N₂;H₂流量:40mL/min;Air流量:400mL/min;Data Rate:50Hz;装置:Agilent 7890AGC

生産性

ライナー交換やライナーコンディショニングをしている間は、サンプル分析はできません。サンプル分析ができないということは、ラボの生産性が下がります。なるべく装置を長時間稼働させ、メンテナンスは最小限、最短で済ませることが必要です。

Topazライナーはその安定性と不活性度により、データの品質が下がる前に、より多くのサンプルを分析できる可能性があります。

図5. エンドリンの繰り返し測定による安定性の比較



Topazライナーの包装は、製品の特長の一つとしてよりクリーンなブリスターパッケージを採用しています。よりクリーンなライナーは、ライナー交換時のコンディショニングの時間を最小にします。

装置の稼働時間が長くなれば、より多くのサンプル分析がおこなえます。Topazライナーでその安定性と清浄さをお試しください。



究極の不活性処理、再現性、生産性

Topazライナーをぜひお試しください。

www.Restek.jp/topaz



さらに詳しく お知りになりたい場合

ライナーについてさらに詳しく学びたい場合は、この資料で説明されている内容を実証しているデータをご覧ください。ライナーの詳細は www.restek.com/liners からご覧いただけます。

- ・ 形状と機能:GCインレットライナーの複雑な世界(Webiner)
- ・ PTV-On Columnライナー 1つの注入口で2つの機能
- ・ スプリットレス注入におけるウールの使用をもう一度考えてみよう



PATENTS & TRADEMARKS Restek patents and trademarks are the property of Restek Corporation. Other trademarks appearing in Restek literature or on its website are the property of their respective owners. The Restek registered trademarks used here are registered in the United States and may also be registered in other countries.

RESTEK[®]
Pure Chromatography

Restekジャパン
お問い合わせは、
RestekJapan@restek.com
www.restek.jp



ギールサイエンス株式会社

〒163-1130 東京都新宿区西新宿6-22-1新宿スクエアタワー30階
TEL:03(5323)6611 FAX:03(5323)6622
<https://www.gls.co.jp> E-mail:info@glsc.co.jp

Restek[®] patents and trademarks are the property of Restek Corporation. (See www.restek.jp/Patents-Trademarks for full list.) Other trademarks in Restek[®] literature or on its website are the property of their respective owners. Restek[®] registered trademarks are registered in the U.S. and may also be registered in other countries.
© 2017 Restek Corporation. All rights reserved. Printed in Japan.



Lit.Cat.#GNBR1678-UNV_JP