

日本のガスクロ50年

ジーエルサイエンス株式会社の概要

COLUMN PACKINGS
FOR
GAS CHROMATOGRAPHY

CATALOG NO.6

1968

目次

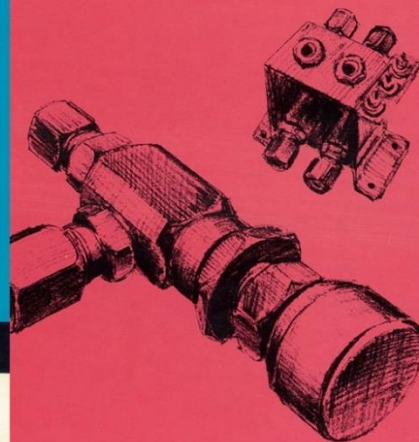
- 1-3P 目録説明
- 4-11P オート
- 12-15P 目録の価格表
- 16P 応用例
- 16P 接着剤価格表
- 17-27P 光検器、検出器、検管表、用途
- 28P 分取用光検器価格表
- 29P 検体処理装置価格表
- 30P Diaalid 担体光検器価格表
- 40P Chromosorb-102 Porapak 価格表
- 41P 大塚製薬ニッポ価格表
- 42-46P 標準試料価格表

ガスクロ工業株式会社

CATALOG NO. B-5

ガスクロマトグラフ装置・部品

1969



ガスクロ工業株式会社

昭和43年2月設立
(1968年)
ガスクロ工業(株)

社名変更
平成2年10月
(1990年)
ジーエルサイエンス(株)

2008年12月12日

1968年の分析機器生産高

昭和43年4月～昭和44年3月

分析機器工業会調べ

	単位 1億円	比率
電気化学分析装置	15.6	6.2%
光分析装置	88.7	35.0%
電磁気分析装置	66.1	26.1%
クロマト装置(GC・LC)	46.7	18.4%
蒸留装置・分離装置	3.4	1.3%
熱分析装置	7.6	3.0%
その他の分析装置	25.1	9.9%
合計	253.3	100.0%

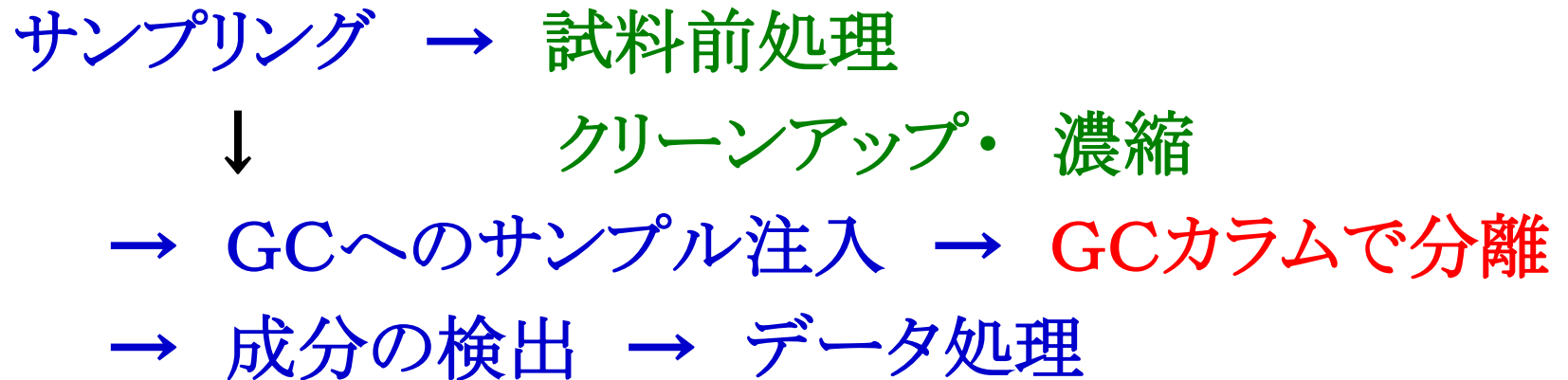
日本のクロマトグラフの市場

	ガスクロマトグラフ 装置	液体クロマトグラフ 装置	参考資料
1968年度	35.1億円	11.6億円	分析機器工業会
2007年度	257.1億円	462.2億円	科学機器年鑑
伸び	7.3 倍	39.8 倍	

1968年（昭和43年度）

ガスクロ装置にはLPガス分析用、プロセス用ガスクロが2000台以上含まれると思われる。

ガスクロマトグラフィー分析



ガスクロマトグラフ分析では精度よく分析を行うためには、試料の前処理から始まり、試料の注入、分離、検出、成分含流量の含有量の計算まで多くの工程を経て、信頼性のある分析を行うことができる。

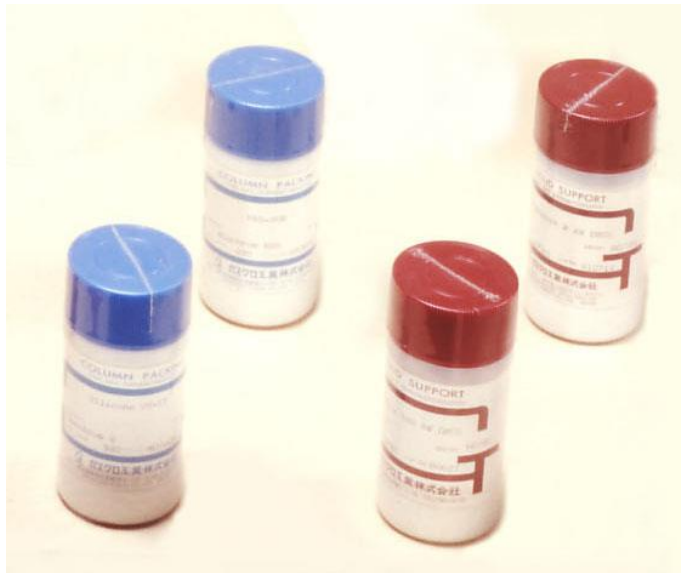
現在の分析機器はブラックボックスが多くなったが、細かい技術を把握しなくてもある程度、精度よく分析を行える時代になってきた。

GC用充填カラム

珪藻土担体に固定相(液相)を塗布

粒子径30~60、60~80、80~100mesh

内径4mm程度 長さ1mから3mのパイプに
充填した分離管



1970年頃(昭和**40**年代)
からの分離カラムの主流

初期のころはユーザーが自ら充填剤の
調整やカラムへの充填などを手掛けていた。

昭和40年代の充填剤メーカーとGC担体

	メーカー名	担体名
米国	Jons-Mnville (東京工業貿易商会)	Chromosorb W
	Applied Science (国産化学)	Gsa Chrom Q
	Analabs (GLが独占販売権)	Anakrom
	Supelco (GLが輸入販売)	Supelcoport
	Alltech (GLが一般代理店)	
日本	島津製作所 (信和化工)	Shimalite
	日立製作所	Kacelite B
	西尾工業	* Celite 545
	日本クロマト	Diasolid
	ガスクロ工業	Uniport

GC分析カラム市場の変化

1980年 (GLの販売実績資料より推計)

GC充填カラム 83%

キャピラリーカラム 17%

1990年に逆転

2000年

GC充填カラム 30%

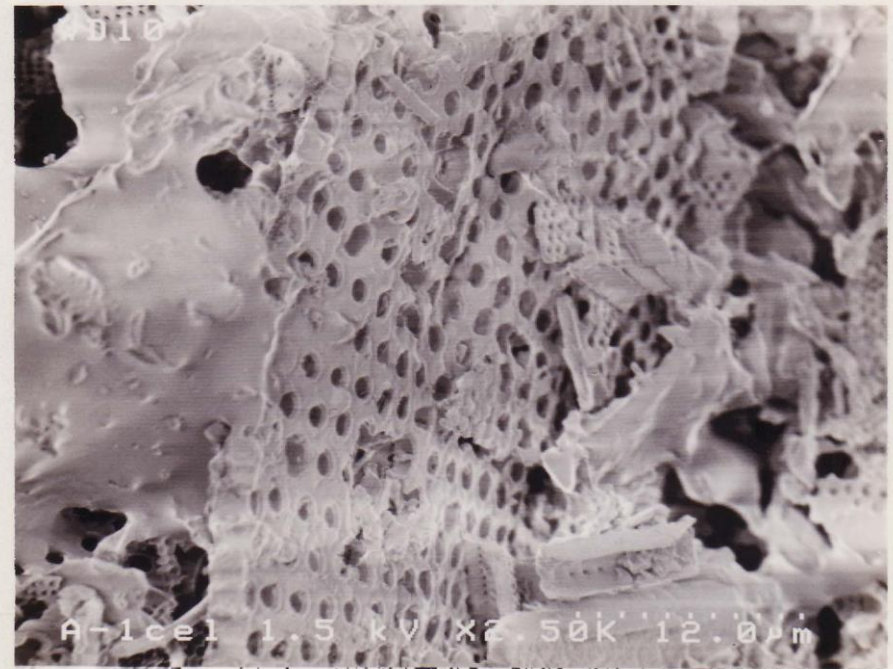
キャピラリーカラム 70%

キャピラリーカラムを手がけられずに時代に後れた企業が事業の衰退や市場からの退場を余儀なくされた。

珪藻土担体

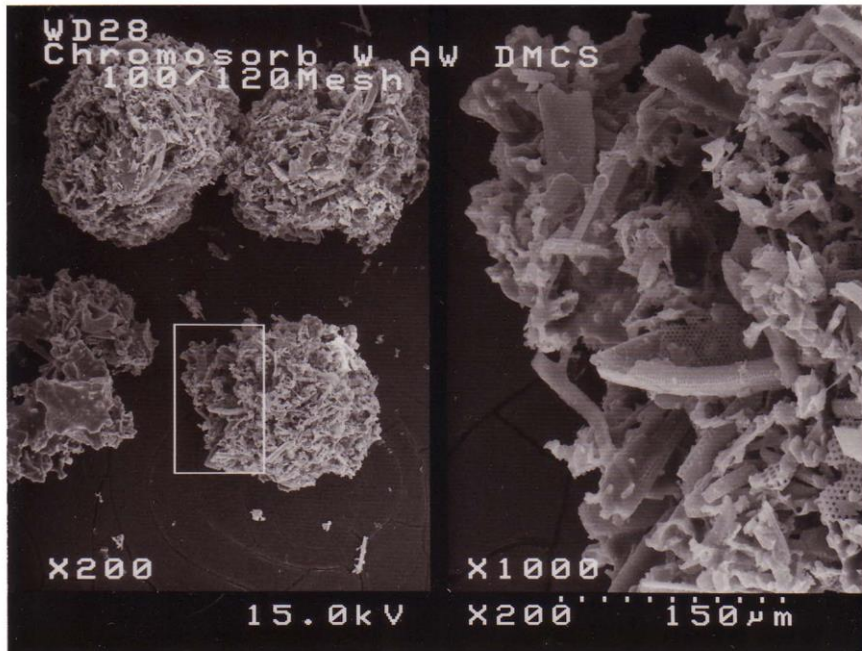


電子顯微鏡 200倍

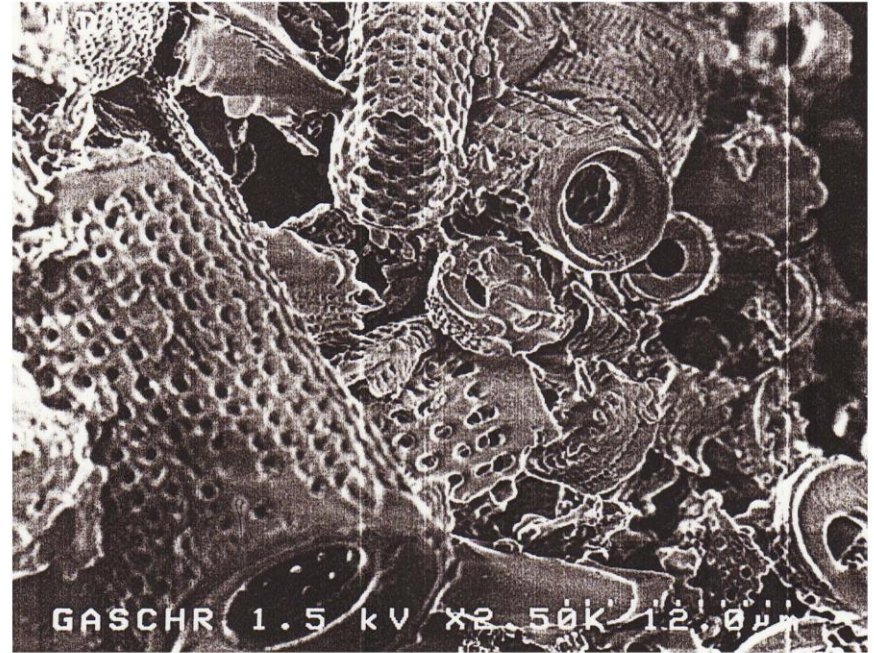


1500倍

珉藻土担体



Chromosorb W
海水系珉藻土



GasChrom Q
淡水系珉藻土

創業当時のガスクロマトグラフ装置

1



KOR-2G 価格 130,000円

1968年 ガス専用ガスクロマトグラフ



KOR-1
(1966年～1973年)

ガスクロ工業株式会社
ジールサイエンス株式会社)

当時は電機部品などを購入して自作でガスクロマトグラフを作って使用する研究者が多かった (主に**TCD**検出器付**GC**)

キャピラリーカラムの歴史

1958年 golay
キャピラリーカラム理論 発表

1960年 SUSキャピラリーカラム

1960年ガラス延伸機考案

1975年 ガラスキャピラリー

1979年 シリカキャピラリー

キャピラリーカラムは素材の歴史であり

内面処理(不活性化)・液相固定化技術の歴史でもあります

ステンレスキャピラリーカラム

1958年 アムステルダム GCシンポジウム
M. J. E. Golay キャピラリーカラムの理論発表

1960年代 日本では日立製作所からSUS製のキャピラリーカラムを発売（ゴーレーカラム）



1976年 発売
(ガスクロ工業)

多重空間型 **SUS**キャピラリーカラム

ガラスキャピラリーカラム

1960年 D. S. Desty他

ガラスキャピラリーカラムの延伸装置の考案

1970年代初め

島津製作所からガラス延伸機発売

1975年 ガスクロ工業

ガラス表面に塩を析出して液相を塗布した
G-SCOTカラムの発売

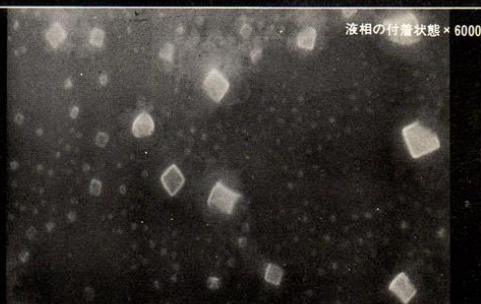
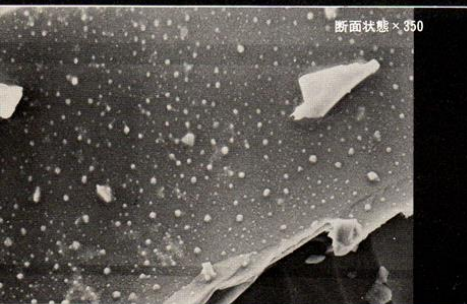
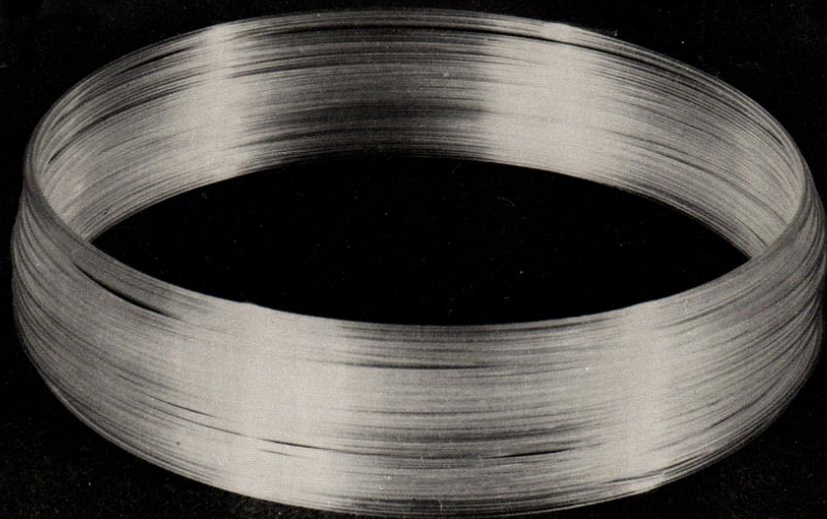
G-SCOTカラム



ガスクロマトグラフ用カラム

G-SCOT

GLASS SUPPORT COATED OPEN TUBULAR COLUMN



G-SCOTカラム

1975年 発行のカタログ

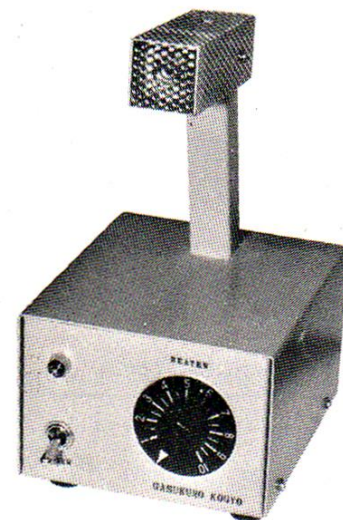
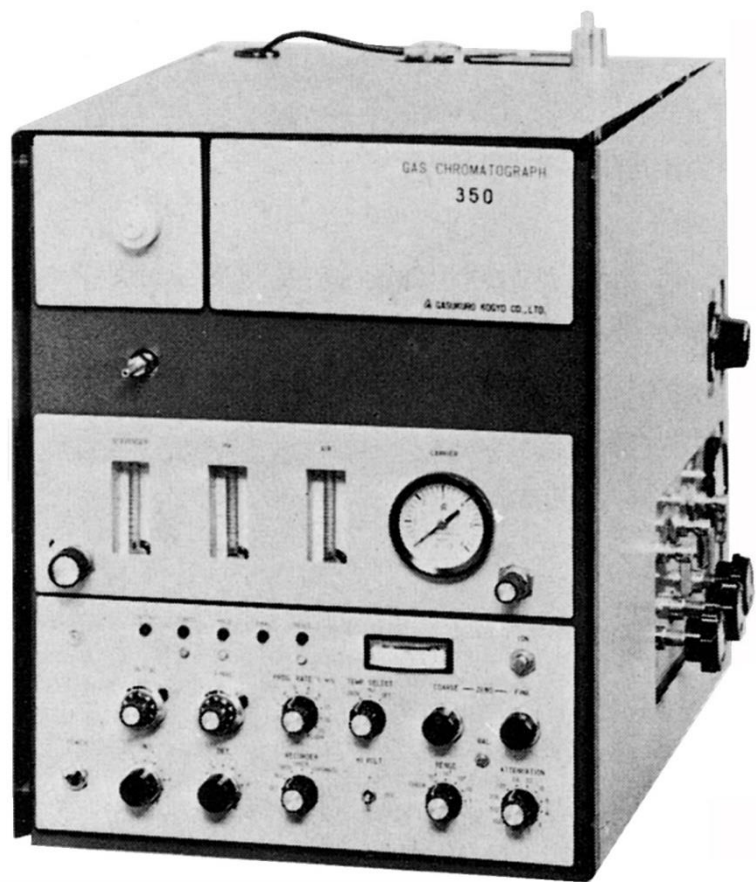
G-SCOTカラム製品群

OV-101, SF-96, OV-17

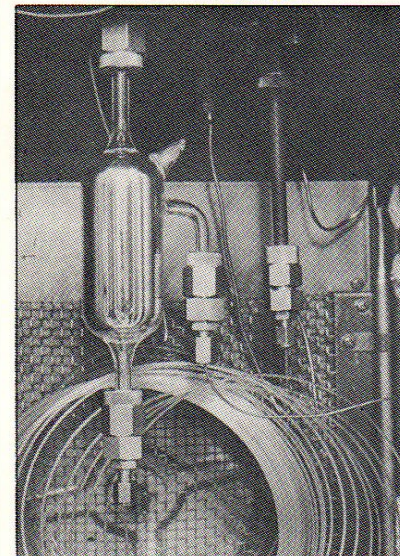
PEG20M、FFAP、BDS

ガラスキャピラリー専用機器

1975年販売開始



オールガラススプリッター
システム取付例



オールガラススプリッター

ガラスカラム直伸機

GC350キャピラリー専用GC

熔融シリカキャピラリーカラム

1979年 Dandenneu

- シリカキャピラリーカラムの発表
- PH社、J&W社がFSキャピラリーカラム販売

1980年 ガスクロ工業

FS-WCOTカラムの販売開始

1983年 ガスクロ工業

化学結合型シリカキャピラ
リーカラムの発売



1980年発売 FS-WCOTカラム

- 内径：0.25mm±0.01mm(外径≒0.32mm)と0.35mm±0.01mm(外径≒0.45mm)
- 被覆樹脂：シリコン系樹脂(耐熱温度230℃ 常用220℃)
ポリイミド系樹脂(耐熱温度350℃ 常用300℃)
- 装着方法：通常の取付金具(G-SCOT用)で使用可。
- 性能：標準サンプルによる検査データ付

FS-WCOTカラム(内径0.25mm、内径0.35mm)

	液相名	最高使用温度(℃)	Cat.No.		液相名	最高使用温度(℃)	Cat.No.
シリコン樹脂	FFAP	220	FS-121	ポリイミド樹脂	Dexsil 300GC	270	FP-060
	PEG6000	140	FS-192		PEG-HT	250	FP-176
	PEG20M	200	FS-194		Silicone OV-1	300	FP-241
	Silicone DC-200	200	FS-224		Silicone OV-101	300	FP-249
	Ucon oil 50HB 2000	170	FS-320		Silicone SE-30	280	FP-255
				// SE-52	280	FP-258	
				// SE-54	280	FP-259	

キャピラリーカラムの性能比較

カラムの種類	カラム内径	理論段数/m	コーティング効率(概算)	不活性度	カラム寿命
ゴーレイカラム(SUS)	0.25mm	2,000	(50%)	悪い	短い
G-SCOTカラム(ガラス)	0.28mm	2,800	70%	良い	中程度
ガラスキャピラリーWCOTカラム	0.23mm	2,800	60%	中程度	中程度
シリカキャピラリーWCOTカラム	0.25mm	3,500	80%	かなり良い	中程度
シリカキャピラリー化学結合カラム	0.25mm	4,000	90%	最高	長寿命

キャピラリーカラムの高性能化(1)

○ コーティング手法

1960年代 ダイナミック法

ガス圧により液相溶液を流しコーティングする方法
(主にガラスキャピラリーの時代)

1970年代 スタティック法

減圧により溶媒を飛ばし液相をコーティングする方法
(熔融シリカキャピラリーカラムでは大部分が採用)

○ キャピラリー専用液相の開発

○ カラム内壁面への均一な濡れと膜厚の制御

カラム内面の洗浄・化学的エッチングと
界面活性剤の添加などによる濡れの改善

キャピラリーカラムの高性能化(2)

- 内面不活性化技術

カラム内表面の吸着を抑え、液相の濡れを良くする技術

- 固定相の不動体化（化学結合・クロスリンク）

固定相のカラム内壁面への固定化

固定相（液相）間のクロスリンク（化学結合）

個々の技術の総合の結果

耐熱性・低ブリード・高不活性・耐久性

最高性能の化学結合型シリカキャピラリーが可能

固相抽出 (SPE)

1978年 C18のSep-Pak カートリッジ (Waters)

1979年 C-18 シリンジ型 (Analytichem)

1989年 テフロンディスク型の固相 3M

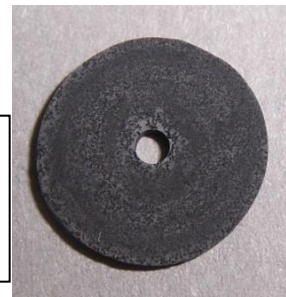
1992年 固相-マイクロ抽出 (SPME) Supelco

2008年 MonoTrap シリカモリスの捕集剤

ジーエルサイエンス 発売

シリンジ型固相

MonoTrap
モリス構造吸着剤



固相抽出方法が考案され、試料前処理が手軽に行へるようになり、分析の簡便化と分析精度が飛躍的に向上した。

水中の試料捕集装置

水中のVOCの測定
1990年（平成2年）
Tekmer社 P&T
LSC2000

水中農薬分析用
1996年発売
自動固相抽出装置
アクアトレース



ASPE-599



微量分析が手軽に行える環境の出現

- 高性能な化学結合型カラム

シリカキャピラリカラムの出現

- 試料の捕集法・前処理法の提案
- 試料注入部などの工夫

自動化や全量注入法・定量性の改善など

- 検出器の高感度化（GC/MSなど）
- 周辺機器の充実

ガスクロマトグラフ研究懇談会の更なる発展を願っております。