試料量が多い場合のガスクロマトグラムピーク非対称の原因

竹 田 一 郎*

(1981 年 8 月 4 日受理)

一般に、ガスクロマトグラフ測定で、試料量が多いとき、クロマトグラムの保持時間の短いピークは、テーリングの非対称になりやすいのに反し、保持時間の長いピークは、リーディング的になりやすい。このうち、テーリングピークに関しては、カラム中の試料帯の移動に際し、試料も又キャリアーガスの動きをするためであると説明されている。

本研究では、リーディングピークに関し、試料を吸収することにより増加した液相部分も又固定相液体として働くのが、リーディングの原因であると仮定した。そうすれば、試料帯の高濃度の部分は、低濃度の部分より移動速度が小さくなるはずである。

そこで、スクアランカラム、デカン試料で実験を行い、リーディングピークを得た後、段モデルを用い、気相中の試料濃度は、液相中の試料のモル分率に比例すると仮定し計算を行い、実験で得られるピーク形とよく一致する溶出カーブが得られた。

テーリングピークに関しては、スクアランカラム、ヘキサン試料を用い、試料によるキャリアーガスの流速増加、及び液相量増加の両者を考慮し溶出波形を算出した結果、実験とかなりよい一致が得られた。

1 緒 言

ガスクロマトグラフ測定で、左右対称でないピークが得られることがよくあり、それらに対し多くの原因が挙げられている。

試料量を多くしたときに、かなり一般的にみられるピークのひずみ方として、カラム温度に比べて沸点の低い成分は急速に立ち上がり、その後尾を引くテーリングピークを与え、カラム温度付近の沸点の成分は、左右対称なピークを与え、カラム温度より高い沸点の成分では徐々に立ち上がって、その後急速に基線に戻る、いわゆるリーディングピークを与えることは多くの研究者により指摘されている¹⁾。

このうち、低沸点成分のピーク形については、「カラム中の試料帯部分で、試料そのものもキャリアーガスの動きをするため、高濃度の部分での試料帯の移動速度が大きくなるためである」と説明している²⁾。

しかし、高沸点成分でリーディングピークを生じやすいことに関しては、「試料量が多くなると、キャリアーガス中の試料濃度が大きくなりすぎ、固定相液体に溶解した成分が気相に急に戻れないためである³⁾」とか、「リーディングは、移動相(ガス)中の過剰の試料による。す

なわち、試料の飽和蒸気圧が採用した温度での限度を超えるためである⁴⁾」といった定性的な説明はされているが、定量的に研究され定説になっているものはない。

又、最も一般的な説明としては、吸収等温線の非直線性に原因を求め、特に「試料同志の間の親和性が、試料-固定液相間の親和性よりもより強い場合には、試料が固定液相に溶解すると、より強く試料分子を吸収しやすくなるためである」との説は強い説得力を持っている⁵⁾。しかしながら、試料-固定相液体の組み合わせが理想溶液を作りやすい場合でも、このリーディングピークはみられるので、このような、試料-固定液相の特殊な関係だけでは十分に説明できない。

本研究では、試料としてヘキサン及びデカンを使用し、固定液相には、同じくアルカンに属し、試料と理想溶液を作りやすいと考えられるスクアランを使用し、テーリング及びリーディングピークを得た。そして、テーリングピークを与える原因は試料そのものがキャリアーガスの動きをするためであり、又リーディングピークを与える原因は試料そのものが固定相液体の動きをするためであると仮定して、コンピューターによるシミュレーション計算を行った結果、実験で得られたものと良く一致するピーク形を得た。

以下、主としてリーディングピークの生成機構について述べる。

* 工業技術院化学技術研究所：茨城県筑波郡谷田部町 東 1-1

2 理 論

ガスクロマトグラフ測定で非対称なピークが得られるのは、試料の担体への吸着といった特殊な要因を除けば、試料帯の濃度の高い部分が、なんらかの原因により、低い部分よりも移動速度が大きくなるか、小さくなるかによると考えるのが自然である。

ここでは、高沸点成分に関しては、固定相液体に試料が溶解し体積増加が起こると、その増加分も固定相液体の働きをし、試料帯の高濃度の部分での移動速度が、低濃度の周辺部よりも小さくなるのが、リーディングの原因であるとした。

すなわち、吸収等温線のリニアな系におけるカラム中の試料帯の移動について考察してみると、試料濃度が希薄な場合、試料帯は進行しながら誤差曲線の形に、ほぼ対称に広がって行く。この過程を以下非連続流の段理論モデル⁶⁾で考察してみると、試料帯の移動速度を決定する因子である(気相中の試料量)/(理論段中の全試料量)の値は各段ともほぼ一定であり、試料帯の濃度の濃い部分も、薄い部分も同一速度でカラム中を進行する。

ここで、試料量がかなり増加し、固定液相中に占める試料量が、体積比 20% ぐらいまで上昇した場合を考察してみよう。このとき、その 20% 溶液を希薄溶液のときと同一量だけ段中に収容したとすれば、前述の試料帯の移動速度決定因子である比の値は、ほぼ一定となるであろう。しかし、実際にはその液相体積の増加分(20%)があるので、移動速度決定因子はその分だけ減少することになり、カラム中の試料帯の濃度の高い所では、低い部分に比べて移動速度が小さくなり、結果としてリーディングピークを描くこととなる。

以上は、かなり定性的な説明であるが、実際のシミュレーションでは、液相量の増加による、段中の気相部分の減少はほぼ無視できる程度であり、単に「気相中の試料量は、固定相液体中の試料成分のモル分率に比例する」として計算を行った。

すなわち

$$C = K \frac{A_s}{A_L + A_s} \dots\dots\dots (1)$$

となるが、ここで

C は 1 回の操作で次段に移る試料量

A_L は理論段中のスクアラン液相のモル数

A_s は理論段液相中のデカンのモル数

K はカラム作成条件、デカンの保持値などより得られる比例常数である。

又、理論段中で気相中に存在する試料の割合は、約 1/150 と非常に少ないので、段中に入れた試料は全部液相中に入るとしてモル分率を計算した。

3 実 験

3.1 クロマトグラムの作成

セライト 545 {(30~60)メッシュ} 1 に対し、0.064 (重量化) の割合でスクアランを含浸させたものを作り、内径 3 mmφ のステンレス管に充てんしてカラムとし、GC-1C ガスクロマトグラフ (島津製作所製) を用い、ヘリウムキャリアー、熱伝導度検出器で測定を行った。

リーディングピーク測定のための条件は、カラム長さ 36.6 cm、試料はデカン、温度は 60 °C、キャリアーガス流速は 37.0 ml/min である。

テーリングピークの際は、試料は注入直後ほとんど液相に溶解せず、直ちに溶出してしまい、試料気化室の構造などの影響を受けやすいので、カラムは 108.6 cm と長くした。試料はヘキサンで、測定温度は 100 °C、キャリアーガス流速は 13.3 ml/min である。

3.2 気液平衡図の作成

デカン、スクアラン系の気液平衡図の作成は、次の手順で行った。まず、50 ml の透明すり栓付きの試薬瓶に、デカンとスクアランを適当な混合比で精ひょうした。その後、試薬瓶を断熱剤 (フォーム・ウレタン) で包んだ後、60 °C の恒温槽で長時間保温した。サンプリングは、同じく断熱剤を巻いた注射器で、ヘッドスペース分析の方法で 1 ml の試料を取り出し、シリコン DC 410 カラムを装備したガスクロマトグラフで測定し、定量にはクロマトパック C-E 1 B (島津製作所製) を使用した。

本法では、試料をガスクロマトグラフへ注入後も、デカンが少量注射器中に残留し正確な測定ができないので、注射器のみを更に 60 °C で再加熱し、空気を吸入後測定する操作を 2 回行い、計 3 回の計数値の合計を定量値とした。得られた気液平衡図を Fig. 1 に示す。

4 ピーク形の計算

4.1 高沸点物のピーク形

ピーク形の計算は、マイクロコンピュータ pds IV 型 (国際データ機器 K.K. 製) 及び大型コンピュータ FACOM M-160 AD (富士通 K.K. 製) を使用し、次の手順で行なった。

まず、カラム温度 60 °C で微量 (0.002 μl) のデカンを測定し、これより、非連続流の段理論による取り扱い

Fig. 1 Amount of decane in gas phase against its molar fraction in squalane at 60°C

により理論段数 548 段が得られた。更に、カラム作成時の条件、及びメスシリンダーに担体を 10 ml 密に詰めた後、水で空けきを満たしひょう量することにより測定した空けき率より、理論段 1 段当たりの気相量、液相量は各々 4.01 μ l, 0.21 μ l と計算された。

次にコンピューター内に理論段数に相当する連続した記憶部を DIM で確保し、はじめに全部クリア後、入口側の 5 段に試料を等分割して入れたと仮定して、各々にそのマイクロモル数相当の値を置数した。(デカン 1 μ l は 5.1 μ モルに相当する)

その後は、非連続流の段理論のモデルに従い、式 (1) により、各気相部分の試料を順次、次の段に移し替えた。

本法により計算で得られたクロマトグラムと、実際に実験で得られたクロマトグラムを各々 Fig. 2, Fig. 3 に示す。

4.2 低沸点分のピーク形の計算

計算を行う手順などは高沸点物の場合とほぼ同じであるが、段理論のモデルとしては、理論段の気相部分の体積の約 1/7 (2 μ l) のみを一度に移し替える方法を採用した。そのため、本法では段モデルとして連続流を採用した。実験より得られた理論段数は 499 段、理論段 1 段当たりの気相体積 13.1 μ l, 液相量 0.64 μ モルである。

Fig. 2 Elution curves obtained by calculations
Column : Squalane; Sample : Decane; Temp. : 60°C

Fig. 3 Elution curves obtained by experiments
Column : Squalane; Sample : Decane; Temp. : 60°C

計算に当たり考慮した条件は、試料の存在している理論段にキャリアガスが入ってくると、液相中の試料が蒸発するため、キャリアガス（純キャリアガス+試料蒸気）の流量が増加し、その部分での試料帯の移動速度が増加するとしたことである。又、試料は注入直後に高沸点物の場合よりも多くの段に分布すると考えられるので、初期条件とし、カラム入口より 20 段目まで等しく分割して入れたとした。この計算により得られたクロマトグラムと、実験により得られたクロマトグラムとを各々 Fig. 4, Fig. 5 に示す。

この両者を比較すると、計算により得られたクロマトグラムはかなりひずみが大きく、実験結果との一致度は悪い。この原因として、前記の液相量増加の要因も同時に作用していると考えられるので、両者を考慮に入れ再計算を行った。その結果得られたクロマトグラムを

Fig. 4 Elution curves obtained by calculations

Column : Squalane; Sample : Hexane; Temp. 100°C;
Only an increase in flow velocity of carrier gas by
introduction of sample is taken into account for
calculation.

Fig. 6 Elution curves obtained by calculations

Column : Squalane; Sample : Hexane; Temp. : 100°C;
Both an increase in flow velocity of carrier gas and an
increase in the amount of liquid phase by introduction
of sample are taken into account for calculation.

Fig. 5 Elution curves obtained by experiments

Column : Squalane; Sample : Hexane; Temp. 100°C

Fig. 6 に示すが、今度は実験により得られたものとかかなり良く一致した。ピークひずみの数量的表現法としてゆがみ率が提案されているので¹⁾、それにより実験、計算の結果をまとめ Table 1 に示す。これによれば、両者はかなり良く一致しているといえよう（ゆがみ率 Y は、 $Y = (a-b)/(a+b)$ で表される。ピークに 2 本の接線を引いたとき、左及び右側の接線と基線との交点を各々

Table 1 Relation between sample size and peak distortion

Sample	Sample size	Peak distortion index†		
		Experimental value	Calculated value	
			††	†††
Hexane	0.1 μl	-0.16	—	-0.10
	0.5	-0.20	-0.54	-0.28
	1.0	-0.32	-0.66	-0.46
Decane	0.1	0.28	0.40	
	0.5	0.66	0.74	
	1.0	0.80	0.84	

† After S. Araki, T. Kato (1963)¹⁾; †† Only an increase in flow velocity of carrier gas is taken into account. ††† Both an increase in flow velocity of carrier gas and an increase in the amount of liquid phase by introduction of sample are taken into account.

A, B, 頂点より下した垂線と基線との交点を O とすると、 $a = \overline{AO}$, $b = \overline{OB}$ である)。

5 考 察

ガスクロマトグラムのピーク形状を非対称にする要因としては、かなり多くのものが挙げられており、実際に得られるピーク形は、それらの全部の効果の集積である。そのうち、低沸点成分でテーリングピークになる原因は、既存の説で十分説明可能である。

しかしながら、高沸点成分でリーディングを起こす原因については、本シミュレーション計算で実験値と計算値とはかなり良い一致が得られたので、やはり「試料による液相量増加」が最も大きな原因になっていると考えられよう。

又、一般的な場合のリーディングの原因として挙げられている吸収等温線の非直線性も、もちろん一因ではあるが、ここで取り上げた試料-液相の組み合わせでは実際に問題となる濃度域で、Fig. 1 に示すようにほぼリニアな系と考えてよく、一般的にピークリーディングの原因としての重要性は少ないと考えられる。

ピーク形の計算で、リーディングピークに関しては、一回の操作で次段に移る試料量が極端に少ないので、非連続流の段理論を使用し、テーリングピークに関しては、逆に多過ぎ計算不可能なので、むしろ連続流に近い取扱を行った。しかし、いずれの場合も理論段数がかなり多いので、本質的問題は無いと考えられる。

6 結 言

ガスクロマトグラフ測定において、試料量を増加したとき、一般に低沸点成分はテーリングピークに、高沸点成分はリーディングになる原因につき、固定相液体としてスクアランを、試料として直鎖飽和炭化水素を用い検討した。

その結果、低沸点成分に関しては、「試料自身がキャリアガスの役目をするため、濃度の高い部分での試料帯の移動速度が低い部分より速くなるため」とし、高沸点成分に関しては、「試料が固定相液体に溶解したための固定相の増加分も又固定相液体の役目をするため、逆に濃度の高い部分での移動速度が、低い部分より小さくなる」としてシミュレーション計算を行い、実験により得られたものと似たピーク形を得ることができた。

文 献

- 1) 荒木 峻，加藤龍夫：分化，**12**，179 (1963)。
- 2) P. C. Haarhoff, H. J. Van Der Linde : *Anal. Chem.*, **38**, 573 (1966)。
- 3) 武内次夫，高山雄二：“入門ガスクロマトグラフィー”，p. 132 (1964)，(南江堂)。
- 4) H. M. Fales : *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 26

(1981)。

- 5) A. B. Littlewood : “*Gas Chromatography*”, p. 13 (1962), (Academic Press, New York)。
- 6) C. Phillips : “*Gas Chromatography*”, p. 11 (1956), (Butterworths Scientific Publication, London)。

☆

Causes of peak asymmetry at higher sample concentration in gas chromatography. Ichiro TAKEDA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

In general, injection of an overloaded amount of a sample into a separatory column gives rise to a tailing peak for an eluted component of short retention time, whereas a leading asymmetric peak for the one of long retention time. Induction of tailing peak has been explained to be due to the increase in the flow velocity of carrier gas at high concentration zone of the component. In the present study, it is assumed for the leading peak that leading is caused by that increased part of liquid phase by absorbing the sample vapour also acts as liquid phase : if these increased parts of liquid mixture were eliminated, the distribution ratio of the sample over two phases would be almost independent of the sample concentration. Under these conditions, higher concentration zone will move more slowly than low concentration zone. The validity of the assumption is experimentally verified, using decane-squalane system, by comparing experimental elution curves with calculated ones using plate model, assuming the sample concentration in the gas phase is proportional to the molar fraction of sample in the liquid phase. For tailing peaks, using hexane-squalane system, it is shown that both an increase in flow velocity of carrier gas and an increase in the amount of liquid phase caused by introduction of a sample must be taken into account to explain asymmetry of chromatographic peaks.

(Received Aug. 4, 1981)

Keyword phrases

asymmetric peak in gas chromatography; leading peak in gas chromatography; tailing peak in gas chromatography.