総 説

特殊ガスクロマトグラフィー

功 刀 泰 碩*・池 田 正*・宮 崎 博 夫**

Taiseiki KUNUGI, Masashi IKEDA and Hiroo MIYAZAKI

1. は し が き

近年ガスクロマトグラフィーは異常な勢いで普及をみ、これに関する紹介もきわめて多数見受けられるので、ここに再び類似の解説を行なって、貴重な紙面をふさぐことを止め、比較的研究の少ない特殊ガスクロマトグラフィーの紹介を行なうことにした。これは今後案外な発展をみるのではないとも考えられ、また高沸点有機化合物などの分析に新しい武器を提供する可能性も大きいように思われるからである。

ここに特殊ガスクロマトグラフィーとして紹介しようと思うものは、分解しやすい試料や高沸点有機物質のための減圧ガスクロマトグラフィー、未知成分抽出または検出のための分離精製用ガスクロマトグラフィー、沸点範囲の広い試料を分析するための多段（主として3段）ガスクロマトグラフィーなどであって、これらはわれわれも一部研究を試みているので、これらについて簡単な解説とともに実験例をも紹介して御参考に供したいと思う。

2. 減圧ガスクロマトグラフィー

常圧ガスクロマトグラフィーで特に高沸点有機物質（350～480°C 付近）を分析する場合には、カラムの温度を相当高温にしなければならないので、そのため装置自身の寿命が短くなったり、感度が低下したりする。特にサーミスターを検出器に使った場合、この傾向がはなはだしい。また各部のパッキングの急速な劣化などを生じ、非常に不利な事態が起こりうるばかりでなく、高沸点有機物質の溶出時間が長くなり、短時間で分析を終了できるというガスクロマトグラフ本来の長所も失われてくることになる。また熱に対して不安定な物には応用できない。このような場合、減圧法が非常に有利であることはいうまでもない。すなわちその利点は常圧法に比べて低温で実施できるから、上記の欠点を相当補

うことができるばかりでなく、物質の溶出時間も短縮されるので、常圧法で幅の広いピークも幅のせまいピークにえがかせることができるから、微量不純物などの検出も容易になってくる。減圧ガスクロマトグラフィーでは減圧蒸留と同じく真空ポンプ、リークコックのみの簡単な装置でも分析できるが、この場合一定圧力になるまで長時間を要し、またキャリアガスの流量を変化させた場合にはもとの圧力になかなかもどらない。またカラム出口圧、入口圧を任意の圧力にし、キャリアガスの流量を長時間一定に保つことはほとんど不可能である。したがって長時間一定の減圧度、一定の流量を保つ装置が必要となってくる。現在市販されているガスクロマトグラフ用減圧装置はパーキン・エルマー社クロマコンおよびコタキ製作所ガスクロマトグラフ用減圧装置のみである。パーキン・エルマー社のものは、ダンパーおよび電磁バルブのみで減圧をコントロールしている簡単なものであるが、ガスクロマトグラフ本体自身の感度が低いためにそれだけで充分使用できるのであろう。しかし高感度で使用する場合にはわずかな圧力変動でもベースラインに大きく影響してくる。

装 置

コタキ製作所ガスクロマトグラフ用減圧装置は図-1にみるように真空ポンプ、真空ポンプマノメーター、電

図-1 減圧ガスクロマトグラフフローシート

磁ポン、圧力コントロールマノメーター、ダンパー、カラム出口マノメーター、カラム入口マノメーターからできている。

減圧ガスクロマトグラフィーにおいて、カラム出口圧力の変動は種々実験を試みた結果、電磁ポン作動状態において $\pm 0.5 \text{ mmHg}$ 以下でなければならなかった。 $\pm 0.5 \text{ mmHg}$ 以上であると変動が直接ベースラインに現われ、ベースラインの安定に困難であった。そのために電

* 東京大学工学部応用化学科（東京都文京区本富士町）
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University

** コタキ製作所（東京都葛飾区下小松町 382）
Kotaki Seisakusho Co., Ltd.

磁弁およびコントロール用マンメーター、ダンパーなどで変動を抑えるようにした。電磁弁は毛细管および鉄シン先のゴムとで開閉することにより一定圧力をうるようにしてある。この電磁弁におけるコントロール時の圧力変動は ± 2 mmHgであるが、前述のダンパーなどでカラム出口圧は ± 0.1 mmHgくらいになっている。真空ポンプは一般に排気量 30 l/min くらいのもので充分であるが、特にキャリアガスの流量を多くしたいときや減圧度を高くしたいときには、もっと排気量の大きいポンプを使用した方がよい。カラム出口および入口の圧力を任意にとるために、圧力コントロールマンメーターの水銀レベルを変えられるようコックを付けることを試みたところ、これで常圧から 30 mmHg の間を連続的に変化できるようにすることができた。電磁弁からカラム出口圧力測定マンメーターまでは 18 l のダンパーが入っているが、これは実験的に定めた値である。これ以下のダンパーではショックが入りやすく、またこれ以上大きくすればショックによる影響はほとんど考える必要がなくなるが、30 l/min の排気量の真空ポンプでは一定圧力に達するまでに時間がかかりすぎるので、18 l 程度のダンパーがよいことになる。流量計は一般に二次側についているのが普通であるが、減圧にした場合流量の測定が不可能になるためカラム入口にオリフィス型流量計をつけて流量を測定した。固定相担体は圧低下の大きい担体を用いると、カラムの出口を相当減圧にしてもカラム入口はあまり減圧にならない。このため圧低下の少ない固定相担体を選択したところコタキ製 DM-13A がよいことがわかった。すなわち一般に用いられているセライトに比べて同一メッシュ (35~48メッシュ) において圧低下が半分以下であった。

分析例

減圧ガスクロマトグラフィーを用いて中沸点物質および高沸点物質について実験した例を示す。図-2はアセトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを減圧分析した例であり、図-3は同一試料を温度、流量、サンプル量などを同じにして常圧法で行なった例である。図-4は $C_8 \sim C_{22}$ までの脂肪酸のメチルエステルを減圧分析した例であり、図-5は同一試料について同一条件で常圧で行なった例である。図-6は $C_6 \sim C_{18}$ の高級アルコールを減圧分析した例であり、図-7は同一試料について同一条件で常圧で行なった例である。

これらを見てもわかるように約 1.5

試料：アセトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン 9 μ l；温度：85°C
キャリアガス：ヘリウム 47 ml/min
カラム：DM-13 A, DOP 2.5 m；Sens：32 mV
カラム入口圧：300 mmHg
カラム出口圧：80 mmHg

図-2 アセトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン減圧分析

試料：アセトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、9 μ l；温度：85°C
キャリアガス：ヘリウム 47 ml/min
カラム：DM-13 A, D.O.P. 2.5 m；常圧
Sens：32 mV

図-3 アセトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン常圧分析

試料： $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸メチルエステル 6 μ l
温度：250°C；カラム：シリコングリース 2.5 m
キャリアガス：He 60 ml/min；Sens：16 mV
カラム入口圧：325 mmHg；カラム出口圧：80 mmHg

図-4 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸メチルエステル減圧分析

試料： $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸メチルエステル 6 μ l；温度：250°C
キャリアガス：ヘリウム 60 ml/min
カラム：シリコングリース 2.5 m；Sens：16 mV；常圧

図-5 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸メチルエステル常圧分析

試料: $C_6 \sim C_{18}$ 高級アルコール $10 \mu\text{l}$; 温度: 225°C
 キャリヤーガス: ヘリウム 60 ml/min
 カラム: シリコングリース 2 m
 カラム入口圧: 250 mmHg ; カラム出口圧: 70 mmHg

図-6 $C_6 \sim C_{18}$ 高級アルコール減圧分析

試料: $C_6 \sim C_{18}$ 高級アルコール $10 \mu\text{l}$; 温度: 225°C
 キャリヤーガス: ヘリウム 60 ml/min
 カラム: シリコングリース 2 m
 常圧

図-7 $C_6 \sim C_{18}$ 高級アルコール常圧分析

hr かけて溶出したものがわずかに $1/3$ の時間しかかからずに分析が終わっている。このことから減圧法の便利さがわかると思う。

3. 分離精製ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフでえがかれたピークがどのような成分に該当するかを推定し確認することは、ガスクロマトグラフ分析にとってきわめて大切な問題である。従来いろいろな推定方法^{1), 2)}があるがいずれも純物質が容易に市場で手に入る成分のみに適用される。すなわち極性固定相液体を使用したときの保持容量 R_0 または $\log R_0$ と無極性固定相液体を使用したときの R_0 または $\log R_0$ との関係を図にえがく方法であって、これによれば同族体については $\log R_0$ と炭素数はほぼ直線関係にあり、また無極性固定相液体については $\log R_0$ と沸点とは直線関係で、沸点順に溶出することから、未知ピークの R_0 または $\log R_0$ から大体推定することができる。つぎに大体の推定がついたら、その純物質を添加して確認することになる。ところが純物質が容易に手に入らないときは上述の方法は用いることができないから、いかにして定量したらよいか問題となってくる。このよ

うな場合従来はこれらの試料を質量分析、赤外線分析法などを用いて定量してきた。これに対してガスクロマトグラフをもっと有効に利用することが研究された。すなわちガスクロマトグラフのすぐれた分離能に着眼し、溶出してくるそれぞれのガスをドライアイス、液体窒素または液体酸素などの冷媒で冷却して、未知ピークの留分をそれぞれ捕集し、それを質量分析で定性する方法である。このような実験を一度行なっておくことにより次回から今までの質量分析に代わって、容易にガスクロマトグラフによって定量をすることができる。

当研究室で上記のような実験を行なつて好結果を得たことがある。すなわち炭化水素熱分解ガス中には文献によれば水素、窒素、酸素、メタン、アセチレン、エチレン、プロパジエン、メチルアセチレン、ブタジエン、ビニルアセチレン、ジアセチレン、シクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどが混入していることがわかってゐる。上述の試料をガスクロマトグラフにえがかせると図-8 のようになる。ここで最後のピーク4個がいかなる物質であるかがわからない。なんとすればプロパジエン、メチルアセチレン、ビニルアセチレンなどの純物質が容易に手に入らないからである。そこで未知ピークを冷媒で冷却しながら各留分を捕集して、それを質量分析で定性することにした。

装置および方法

使用したガスクロマトグラフはコタキ GD-2 型である。図-9 はそのフローシート、図-10 はガス凝縮用装

試料: 炭化水素熱分解ガス 10 cc ; 温度: 20°C
 キャリヤーガス: ヘリウム 50 ml/min
 カラム: マレイン酸-ジ-*n*-ブチル 5.5 m

図-8 炭化水素熱分解ガス

図-9 コタキ GD-2 型フローシート

図-10 ガス凝縮用装置

図-11 液体用フラクションコレクター

置。ただし図-10のガス体用フラクションコレクターは4本使用する。図-11は液体用フラクションコレクターである。供試試料としては前述の炭化水素熱分解ガスを用いた。また冷媒は液体窒素を用いた。

あらかじめ検出器からフラクションコレクターまでの内容積を計算し、キャリアガスの流速からコレクターに到達する時間を算出した。検出器からコレクター出口までの内容積 13.26 cc, 実験時のキャリアガスの流速 60 cc/min. したがってコレクターに到達する時間は 14 sec で、すなわち記録紙にえがかれるピークは $\frac{1}{2}$ 14 sec ずれてコレクターに到着するから、そのときにコレクターのコックを開いて第1の未知ピーク成分を捕集し、捕集し終わったらつぎの未知ピーク成分のためのコレクターのコックを開いてつぎの操作に移る。このように順次4個の未知ピーク成分をフラクションコレクターに捕集した。図-12は実験時の記録紙である。コック切り換えのための圧変動により多少ショックを生じた。

試料：炭化水素熱分解ガス 20 cc; 温度：20°C
キャリアガス：ヘリウム 60 ml/min
カラム：マレイン酸-ジ-*n*-ブチル 5.5 m

図-12 未知ピーク捕集時の記録

捕集した未知留分をそれぞれ未知ピーク 1, 2, 3, 4 と名付ける。それを質量分析にかけてパタン係数を求め、それを A.P.I. の標準パタン係数と比較してそれぞれの成分が何であるかを決定した。表-1 は質量分析で得ら

表-1 質量分析で得られた未知ピークのパタン係数

質量数 m/l	未知ピーク 1	未知ピーク 2	未知ピーク 3	未知ピーク 4
24	4.44			
25	9.40			8.90
26	33.50		30.70	23.40
27	8.50		67.00	8.35
36	7.65	8.38		3.95
37	26.50	26.30	9.30	8.70
38	33.00	34.10	10.20	5.95
39	80.00	91.10	100.00	
40	100.00	100.00	6.62	
41	10.30			
49			9.45	20.50
50			28.20	59.50
51			23.50	61.50
52			12.00	100.00
53			56.00	
54			78.20	
55			3.88	

表-2 A.P.I. による標準パタン係数

質量数 m/l	プロパジ エン	メチルア セチレン	ブタジエ ン	ビニルア セチレン
25	3.07	3.08	4.37	3.65
26	3.83	2.88	25.70	11.00
27	0.68	0.67	67.90	2.89
36	7.17	7.28		1.47
37	29.23	25.81	6.22	5.12
38	37.50	33.82	7.53	2.21
39	88.03	87.17	100.00	
40	100.00	100.00	3.42	
41	3.29	3.36		
49			8.17	13.0
50			24.50	41.90
51			21.70	50.20
52			10.60	100.00
53			59.30	4.37
54			85.90	
55			3.76	

れた未知ピークのパタン係数、表-2 は A.P.I. による標準パタン係数である。

この表から明らかに未知ピーク 1 はプロパジエン、ピーク 2 はメチルアセチレン、ピーク 3 はブタジエン、ピーク 4 はビニルアセチレンに相当することがわかる。ただしこのとき未知ピーク 1, 2 はともによく似たパタン係数を持ち、どちらがプロパジエンかメチルアセチレンかの判定は簡単でない。これについては S. Reeve³⁾ の報告でも結論を下していない。結局は分極率の強弱から推定するほかはないものと思われる。すなわち分極率の小さいプロパジエンの方がメチルアセチレンより先に溶出するものと推定した。

以上のようにして未知ピークの留分をそれぞれフラクションコレクターに捕集して判定することができた。す

表-3 炭化水素熱分解ガス成分の溶出順、保持容量と沸点との関係

ガ ス 名	沸 点 (°C)	保持容量 (R_p cc)	メタンの R_p を 1 にしたとき
空 気		85.3	1
メ タ ン	— 161.5	85.3	1
エ チ レ ン	— 103.7	119.2	1.39
ア セ チ レ ン	— 75.0	190.5	2.23
プ ロ ピ レ ン	— 47.7	250.0	2.93
プ ロ パ ジ エ ン	— 34.5	464.0	5.42
メチルアセチレン	— 23.2	662.0	7.73
ブ タ ジ エ ン	— 4.4	964.0	11.25
ビニルアセチレン	+ 5.0	1965.0	22.90

ただし固定相液体マレイン酸-ジ-*n*-ブチル 5.5 m, ヘリウム流速 68.2 cc/min, 温度 20°C

なわち表-3のような溶出順となる。

ただカラムが内径 4.5 mm くらいの細いものを用いているために普通の蒸留塔と異なり、ガスクロマトグラフでは試料の処理能力が小さい欠点があって一時に多量の留分を捕集することができない。もっとも操作を何回も繰り返して行なうことによって留分の量を増すこともできる。ただしカラムから全試料が溶出するまでつぎの試料の注入を行なうてはいけない。何となれば別の成分が混入して不純になる可能性があるからである。以上のように簡単な操作で市場で容易に手に入らない物質を捕集し、かつそれによって未知ピークを確認し定量することができる。

液体試料に関しては武内、高山⁴⁾が図-11に示すフラクションコレクターを使用して純品を得ている。いずれにせよガス体、液体を問わず混合物中から純成分を分離して質量分析、赤外線分析用の標準試料を作成できる点できわめて便利である。

4. 多段（3段）ガスクロマトグラフィー

単一カラムでは沸点範囲の広い成分すなわち低沸点、中沸点、高沸点成分を混合した試料などを分析することは困難である。たとえば低沸点成分に操作条件を合わせると、高沸点成分はカラム中にたまり、溶出しなくなる。また高沸点成分に操作条件を合わせると中沸点および低沸点成分の分離が悪くなり、結局 1 本のカラムで全成分を分離し定量することは不可能である。

従来の分析方法としては低沸点、中沸点、高沸点用各カラムをそれぞれ準備し、各成分ごとに何回も操作して分析した。そのため貴重な試料や時間を浪費して日常分析としてはきわめて不向きであった。これらの欠点を補うために 3 台のガスクロマトグラフを連結して実験する方法が考えられる。その操作方法は一番先に高沸点用カラム、2 番目には中沸点用カラム、3 番目に低沸点用カラムを用いる。一台目では高沸点留分のみが分析され、低沸点、中沸点成分は重複したまま短時間に溶出してくる。この溶出してきた中沸点および低沸点成分は 2 台目に入り、中沸点成分のみが分析され、低沸点成分は重複したまま溶出する。最後に三台目で低沸点成分が分析される。この方法の欠点は中沸点成分用のカラムに高沸点成分が滞留し、また低沸点成分用のカラムに中沸点成分が滞留する点である。この欠点を改良したのが図-13 に示すパーキン・エルマー社 ベーパーフラクトメーターモデル 188⁵⁾ である。

このフローシートを説明すると、図示の連結バルブの位置ではそれぞれの恒温ソウはそれぞれガスクロマトグラフとして使用できる。つぎに連結バルブの位置が両方とも図と反対である場合には、左端の液体試料注入口から入れた試料は分配カラムを通り左の検出器に到達し、

図-13 パーキン・エルマー社バイパーフラクトメーター。モデル 188 フローシート

レコーダーにピークをえがく。高沸点成分のピークがえがかれはじめたら左側の連結バルブを回転して図の位置にする。高沸点部分は流量計またはサンプルコレクターを通る。中沸点成分、低沸点成分は図中央の調圧器を通ったキャリアーガスで押され、中央の分配カラムを通りレコーダーにえがかれる。中沸点成分がえがかれはじめたら連結バルブを図示のようになおす。中沸点成分は中央の流量計またはサンプルコレクターを通る。低沸点成分は右側の調圧器を通ったキャリアーガスで押され、通常のようにクロマトグラムをうることができる。かつ低沸点成分用は室温以下でも操作できるよう冷却浴を有している。

5. お わ り に

以上ガスクロマトグラフィーの特殊な利用方法を 2, 3 の実験例とともに紹介した。このほかにも昇温ガスクロマトグラフィー、低温ガスクロマトグラフィーがある。最近では普通のガスクロマトグラフと赤外線分析とを併用しているような装置も現われた。これはガスクロマトグラフで重複する部分はいかなる成分が入っているか、また溶出したピークがいかなる成分であるかを判定するの

に赤外線を使用するのである。なおこのほかにプロセス用ガスクロマトグラフがある。現場用にはもちろん通常のガスクロマトグラフでも使用できるが、プロセス用ガスクロマトグラフは自動的に試料の採取、注入、記録ができるので現場用として便利にできている。この場合自動的に試料を採取し、注入を行なうコックに問題があるが、市販製品として東京科学精機製ガスクロマトグラフが相当深くその点を研究しているようである。アメリカにはもうすでに数社が製品として売り出している。すなわち Consolidated Process Chromatograph Type 26-202, Consolidated Process Moisture Monitor Type 26-310, Beckman Industrial Gas Chromatograph Model 220, Perkin-Elmer Vapor Fractometer Model 184 である。

文 献

- 1) James, Martin, Howard, Smith, *Biochem. J.*, **52**, 238 (1952)
- 2) Pierotti, Deal, Derr, Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2989 (1956)
- 3) S. R. Smith, *Anal. Chem.*, **28**, 978 (1956)
- 4) 武内, 高山, “入門ガスクロマトグラフィー”(1958)
- 5) Perkin-Elmer Vapor Fractometers (カタログ)