ガスクロマトグラフィーの概要 UDC 543.544.25

Introduction to Gas Chromatography

益 子 洋 一 郎*

MASHIKO Yo-ichirô

1. 緒 言

天然には分子量の近い、性質のよく似た多成分の混合しているものが多く、石油、天然ガス、油脂などはこの例である。初期の有機化学工業ではこのようなものをそのまま原料として用いていたが、化学工業が高度化してくるにつれて、これらの混合物中の特定成分の利用、あるいは合成化学における出発物質としての異性体の分離等が問題となって、精密、高度な分析法が要求されるようになった。

このような場合、旧来の沸点範囲あるいは蒸留法による分析にかわって赤外線吸収、質量分析等の機器的方法が盛んになってきたが、ここ4,5年の間に革命的な分析法としてガスクロマトグラフィーが登場して一躍時代の脚光を浴びている。わが国でも諸外国に劣らず本方法の研究ならびに実用面でも急速な普及をみているし、また各種の装置も容易に入手しうようになった。本法の詳細は邦文の参考書等¹⁾も多いので、この小文では概要の説明にとどめる。

2. ガスクロマトグラフ (装置)

装置の原理は図1に示すように簡単なもので、本質的な部分は図の恒温槽内部にある分離管であって、これは細い管の中に沸点の高い不揮発性の液体をしみ込ませた

図1 ガスクロマトグラフ原理図

細かい充テン物が入っているものである。分析すべき混合物は気化された状態で定速の不活性気体に運ばれて、この分離管内を通過する間に気相と不揮発性液相の間で吸収、蒸発がくりかえされ、各成分に分離されてしまう。

すなわち不揮発性液体と親和力の大きい物質ほど管の中に滞留する時間がながいのであとになって出てくることになる、この管の中でいわゆるクロマトグラフィーが行なわれるのである。ガス状態で行なわれるのでガスクロマトグラフィーといわれる。

通常の装置は図に示すように、試料の気化のための加熱器と有効なクロマトグラフィーを行なわせるため任意の温度に設定できる恒温槽があり、さらに分離した個々の成分を検出するための検出器と記録計からなっている。試料を気化する注入部を図2に示した。不活性ガスとしては通常水素、窒素、ヘリウム等を用いるが低温の場合には空気を用いることもできる²⁾。

図2 サンプル注入部と注射器

試料注入は図2にみるようにガス体、液体の場合は注射器で簡便に処理できる。蒸気圧の高い固体は溶媒にとかして注射できる場合もある。

検出器は通常図3のような熱伝導度セルを使用する。

図3 熱伝導セルの1例

昭 36. 1. 11 受理

* 工業技術院東京工業試験所

気体の熱伝導度は表1に示したように分子量の小さな水素、ヘリウム等は大きな値を示す。すなわちこのようなガスは図3の電流で加熱された抵抗体A、B等にひんぱんに衝突して熱運動エネルギーをもらいうけて飛行速度を増し、周囲の壁などに衝突してはこれを消費する。いいかえれば熱伝導度の大きなガスの場合は抵抗体の冷え方が大きい。

表1 熱伝導度 ($\lambda \times 10^{-5}$, 0°C)

H ₂	41.60	アセチレン	4.53
He	34.80	クロロホルム	1.58
N ₂	5.81	メタノール	3.45
メタン	7.21	アセトン	2.37
プロパン	3.58		

図1のAは不活性ガスのみが通り、Bは不活性ガスに試料成分が混入したものが通る。表1からわかるように上にのべた理由によってBの方は熱伝導度の小さい混合ガスが通るので、抵抗体の冷え方が小さい。電気抵抗は温度に比例するから、結局図3のAとBで抵抗のアンバランスが生じるので、これをブリッジ回路に組んでおけば、試料のこない時はA、Bがバランスして電気出力がないが、試料成分が入ると出力シグナルが生じて記録計のペンを駆動させることができる。

以下に図示する記録紙に画かれたガスクロマトグラムでは縦軸の0のところ、A、Bがバランスしていること、すなわち試料成分のない状態であることを示しており、山形のピークがいくつか出るとは、それぞれ各成分がBにやってきたことを示すシグナルである。

不活性ガスは試料ガスを運ぶ役目をするのでキャリアー・ガスといわれ、液体クロマトグラフィーの展開液に相当するので展開ガスと呼んでもよい。

3. 分離効率に影響する因子

ガスクロマトグラフィーは上に述べたように原理も装置も簡単ではあるが、記録紙上のどこにある特定の物質が現われるか、あるいはa、b二物質をガスクロマトグラフにかけた場合、十分各成分が分れてくれるか等をきめる横軸上の位置は非常に多くの因子に左右される。分離効率に影響する因子の主なものをあげると

1. キャリアー・ガスの種類
2. 分離管内の詰めものの種類
3. 分離管の長さ
4. 温度
5. 流速

があるが、この中(1)詰めものの種類と(4)温度がもっとも重要である。わかりやすいように図4から図9および表2に各因子の影響を具体的に示した。

図4 ある液体試料のクロマトグラム
(He, PEG, 6m, 100°C, 60 ml/min)

図5 同上
(N₂, PEG, 6m, 100°C, 60 ml/min)

図6 同上
(N₂, TCP, 6m, 100°C, 60 ml/min)

図7 同上
(N₂, PEG, 4m, 100°C, 60 ml/min)

図8 同上
(N₂, PEG, 6m, 40°C, 60 ml/min)

図9 同上
(N₂, PEG, 6m, 100°C, 40 ml/min)

表 2

図	キャリアー・ガス	充填物	分離管長 (m)	温度 (°C)	流速 (ml/min)
4	He	PEG	6	100	60
5	N ₂	PEG	6	100	60
6	N ₂	TCP	6	100	60
7	N ₂	PEG	4	100	60
8	N ₂	PEG	6	40	60
9	N ₂	PEG	6	100	40

すなわち図5は図4とほとんど同じであるが、表1に示したように窒素はヘリウムより熱伝導度が小さいので、窒素だけのときと、試料成分が混入したときのアンバランスの度合いが小さく、したがって出力シグナルが小さく感度がわるいためピークの高さがひくい。しかしこれは電気回路の増幅度をあげればシグナル雑音比(S/N)

が大きい限り解決するのでコン跡成分検出の場合以外それほど問題とならない。かえって分離能は図にみるように窒素の方が幾分よいようである。しかし水のピークが逆転していることは、窒素より水の方が熱伝導度が大きいので、水分が混入した方が窒素だけのときより熱伝導度が大きくなって電気シグナルの極性が反対になったためである。

図6以外は含水試料の分析に有効なポリエチレングリコール (PEG) を含浸させた充填物を使用しているが、図6はトリクレジルホスフェート (TCP) を使用した場合のクロマトグラムである。水分が早く出てきて、その逆転したピークの上に他成分がさらに重なって複雑な様相を呈している。すなわちこれでは分析に使用できない。いかに適当な液体の選択が重要であるかがわかることと思う。これは極端な例であるが、各成分が重ならず独立した綺麗なピークをうることがガスクロマトグラフィーではもっとも重要なことである。

図7は分離管を短くした場合。短ければクロマトグラフィーが十分行なわれないのでピーク間の分離が悪くなるのは当然である。

図8は恒温槽の温度を下げた場合を示している。温度が低いほどガスの液体への吸収率は大きくなるので、クロマトグラフィーに時間がかかり山の高さが低くなる。そのかわり分離は一般によくする。ガスクロマトグラフィーでは一定温度であるかぎり 2° や 3°C の温度差は余り問題とならない。むしろ試料の沸点範囲によって設定温度が定まると考えてよい。低沸点試料を高温で処理すれば各成分が一度に早く出てきてクロマトグラフィーが十分行なわれないで重なり合って出てきてしまうし、高沸点試料を低温で行なえば、時間がはなはだしくかかるうえ場合によれば重い成分が出てこないおそれもある。

図9は流速をおとした場合で当然のことながら時間がかかる。しかしこの場合、この程度の流速の方が分離がよいことを示している。すなわち分離をよくするにはある適当な流速の範囲を選ぶ必要があることを示しているが、これはそれほど敏感ではない。

4. 定性分析

ガスクロマトグラムの横軸上で特定の成分のピークが現われる位置は多くの因子に支配されることがわかったが、これらの条件を一定にすれば特定の成分は一定の装置では (分離管の太さ、充填物の詰め方、注入口の構造等は各装置で同じにはできない) 一定的位置に出る。これが定性分析の基本であるが、逆にいえば多くの因子によってこの位置が左右されるだけに、他の成分も同じ

位置に現われる確率がきわめて多い。したがって一つの実験だけであるピークを特定の成分であると断定することは危険である。さらにガスクロマトグラフィーではどのような物質でも同じような山形のピークを与えるだけであるから単純な定性分析は困難である。

横軸上の位置というのは結局その成分が分離管を流出するに要する時間であり、またその時の流速 (容積/時間) をかければその成分を溶出するに要するキャリアー・ガスの容積ともいえるので、通常ピークの位置を時間あるいは容積の単位で表示する。

この時間あるいは容積と他の量の間には図10から図12に示すような関係があるので、上に述べた定性分析の困難さをこれらの関係を用いて解決している。

図10に示したような関係から、未知成分の $\log t$ を測

CH₂基の増加数

図10 同族体について炭素数と溶出時間の対数値の間に成立する直線関係

図11 ある物質について、絶対温度の逆数と溶出時間の対数値の間に成立する直線関係

図12 同族体について、異なった固定相液体での溶出時間 (の対数値) の間に成立する直線関係

定してそれが何であるかを推定したり、図 11 の関係から異なった温度でクロマトグラムを得て定性分析ができる。図 12 は異なった固定相液体について得られた関係である。

以上のように各種の関係をを用いて定性を行なえばその分析は確実となる。少なくとも異なった温度、異なった充テン物で実験を行なえばその結果は信頼できる。

しかしこのようにガスクロマトグラフィーだけにたよらず、分離管の出口で各成分を分取して³⁾ 他の情報量の多い方法、たとえば赤外分光法、質量分析法と併用する方法が賢明であり直接的である場合が多い。

なお横軸上の位置による定性は上述のように不確実な要素が多いが、ある特定の物質に対する相対的位置を利用すれば装置の差による影響を消去できる。

5. 定量分析

ガスクロマトグラフの原理の項で縦軸の 0 のところは試料成分がないということを述べたが、試料成分が現われると山形のピークが得られる。このことはその成分が徐々に濃度を増し、最高濃度に達してからまた減少することを示している。成分の濃度と検出器の出力シグナルの間には比例関係があるので、この出力シグナルを積分した量、すなわちピークの面積がその成分の濃度と比例することになる。すなわちクロマトグラムの縦軸で定量分析が行なわれる。

図 13 以下に定量分析にもっともよく用いられる内部標準法を示した。表 3 のように適当に選んだ内部標準物質ベンゼンと試料成分の一つであるトルエンとの容量比既知の溶液 1, 2, 3 を作り、これらのガスクロマトグラムを図 14 のように画かせる。これから面積比を求めて図 15 のような検量線を作製する。

図 13 定量分析を行いたいトルエン、エチルベンゼン混合物のガスクロマトグラム

表 3

混 合 物	1	2	3
T/B 容 量 比	5.67	1.86	1.00
T/B 面 積 比	5.61	1.83	0.95

図 14 内部標準法

図 15 検 量 線

図 16 ピーク面積の求め方

図 17 試料+内部標準のガスクロマトグラム

いま試料 b ml に内部標準 a ml を加えると、トルエン、エチルベンゼンはそれぞれ x , $100-x$ vol % であるから、内部標準ベンゼンとトルエンの容量比は $(b \times \frac{x}{100}) / a$ となる。図 17 のように内部標準入りの試料のガスクロ

マトグラムを得て、トルエンとベンゼンの面積比 T/B を求め、図 15 から対応する容量比 n をうると

$$\left(b \times \frac{x}{100}\right) / a = n$$

$$\therefore x = 100 \times \frac{na}{b}$$

$$100 - x = 100 \times \left(1 - \frac{na}{b}\right)$$

のようにトルエンとエチルベンゼンの容量 % が求まる。

2成分系でなく一般に n 成分系のときは内部標準物質と $n-1$ 成分について検量線を求めて定量分析を行なう。

6. 結 言

ガスクロマトグラフィーは原理、装置ともきわめて簡単で取扱いも容易であるうえ、従来分析の不可能に近かった類似物質混合物を各成分のピークに分離して分析を行なえるのできわめて有用な手段となった。定性は他機器との併用により行なう場合が多いが、定量は分析機器の中でもっとも容易で独壇場の感がある。さらに最近で

は工場の品質管理用ガスクロマトグラフも登場して、特定成分の増減を定量的に監視できるようになった。

ガスクロマトグラフィーは定性、定量分析以外にも多くの利用面があり、今後とくに物理化学的研究手段に活用されると思われ、現在筆者の関心もこの方面にあるが、これについてはまた機会を改めて紹介したいと思う。

文 献

- 1) 益子：分析化学，5，536（1956）
武内，高山：入門ガスクロマトグラフィー，南江堂（1958）
雨宮：ガスクロマトグラフィー，共立出版（1958）
ガスクロマトグラフィー特集号：化学の領域，8月号，10月号（1958）
荒木，益子編：ガスクロマトグラフィー，新分析化学講座第1巻，共立出版（1960）
荒木，益子，丸山編：ガスクロマトグラフィー特集，化学の領域増刊（1961）
- 2) 益子，富田：クロマトグラフィー討論会（1961）
- 3) 益子：分取用ガスクロマトグラフ，新分析化学講座第1巻，p.191，共立出版（1960）

色 材 協 会 誌 4 月 号 (予 告)

報 文

- (1) 赤外吸収スペクトルによるブチルアミノ樹脂の……石川大慈，秋山勝雄，和田敏美
硬化の研究（日本ライヒホルド化学工業(株)）
- (2) 銅フタロシアニン系顔料に関する研究(第7報)……竹 下 正 明
(大日精化工業(株)）
- (3) 顔料容積濃度と隠ぺイカ（第1報）……金 広 忠 雄，岡 田 繁 雄
(大阪工業技術試験所)
- (4) シンナーの地下製造装置について……鈴 木 成 一，野 村 幸 雄
(日本ペイント(株)）

資 料

- (1) ガラス転移……井 上 幸 彦
(東京工業大学)
- (2) 印刷インキの色彩論的考察(その1)……倉 持 実
(東洋インキ製造(株)）

色材サロン

- 野外物体の色……正 木 光
(鉄道技術試験所)

文 献 特 許 抄 録 業界ニュース