ガスクロマトグラフィーのデータ整理

益子 洋一郎*・竹西 忠男**

Documentation for Gas Chromatographic Data

Yoichiro MASHIKO

Tadao TAKENISHI

はじめに

物質の定性、定量に従来の方法より格段に手軽に利用できるので、最近ガスクロマトグラフィーをいろいろな研究の手段に用いることがきわめて盛んになってきた。またそれにとまって、ガスクロマトグラフィーに関する文献データも増えている。すなわちこのような発展の過程においてはガスクロマトグラフ装置自身に関する改良も数多く報告され、またガスクロマトグラフィーの応用も化学以外の分野にひろがりつつあるので、自然科学に関するあらゆる方面の文献にガスクロマトグラフィーに関するものが見かけられるようになった。

ガスクロマトグラフィーは物質の定性、定量のほか触媒化学、熱力学的諸量の測定、表面積の測定、物質の分離精製などにも利用されるが、やはりガスクロマトグラフィー本来の使命としての物質の分離定性に用いられている例がもっとも多い。したがって物質の同定を行なうにあたってはこれらの文献上のデータを参考資料としてあつめておくことが重要になる。

ガスクロマトグラフィーは前にものべたようにその操作上の手軽な便利さと分析結果の解釈の簡単さのために愛用され普及されてきた。しかしその簡単さというのは分離された一つの物質は一つのピークとしてのみ記録紙上にあらわれ、記録紙の横軸上の位置というただ一つの情報しか与えないということである。しかもこの横軸上の位置（保持時間または保持容量）は温度、分離管内充填物、流速その他の多くの因子に支配されるものである。この点ではガスクロマトグラフィーはマススペクトル、赤外線吸収スペクトル、ラマンスペクトルのように分子構造にもとづく複雑確実な情報を与えるものではない。このことはガスクロマトグラフィーの簡単さであるとともにある意味での欠点でもあり得る。

このため文献などにあらわれているいろいろな実験条件のもとでえられたガスクロマトグラフィーのデータを

できるだけ沢山手許にあつめて持っていることがのぞましく、またあつめた膨大なデータの整理が必要になる。さらにそれぞれ各自の研究室でえられたデータも重要な資料であるが、この場合は何らかの形式に統一して整理し、保持容量をいつでも比べられるようにしておくといふ。以下ガスクロマトグラフィーのデータ整理に関して問題を二分して 1. 文献にあらわれたガスクロマトグラフィーのデータ整理と 2. 各自の研究室でえられるガスクロマトグラフィーのデータを対数尺を使用して表示する方法とに大きくわけてとりあげることにする。

1. 文献にあらわれたガスクロマトグラフィーに関する資料の整理

ガスクロマトグラフィーに関する資料を大きくわけるとデータの review、一般的な分離のデータ、定性、定量分析、装置に関するもの、単なる定性定量分析にとどまらないで特殊な応用例を開拓したもの、などに分けられるが以下これらの項目についてのべる。

1. データの review たとえば 1 例として炭化水素などで、パラフィン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アルケン、環状オレフィン、環状ジオレフィンなど約 80 種の相対保持容量の表¹⁾ などがあるが、これらは非常に有効に利用できるものである。また数十種とまとまっていなくても数種の化合物についてカラムをいろいろかえてその分離の様子をしらべたものもあるが、このようなデータは試料と固定相液体の関係をj知る上にも大切なものである。

2. 一般的な分離のデータ、定性、定量分析のデータ
ガスクロマトグラフィーに関する資料の中でもっとも数多く見うけられるものであり、またわれわれがガスクロマトグラフィーを使って何かを分析しようとする場合の固定相液体の選定、および分離した化合物を保持容量によって推定しようとする場合に参考になる資料である。このような資料をどんな項目を使って整理しておくかは目的によっても異なると思われるが、一般的な場合を考えて項目をえらび出してみると次のようなものにな

* 東京工業試験所（東京都渋谷区本町）

** 味の素中央研究所（神奈川県川崎市鈴木町 2964）

る。また下記の項目をカードあるいはシートに印刷しておけば文献からデータを抜き出すときにも便利である。

- (1) 著 者
- (2) 文献名, 雑誌名
- (3) 題 目
- (4) 温 度: 温度によって分離の様子がかわるので必ず記入しておかなければならない。昇温クロマトグラフィーの場合には 100→200°C のように記載する。

- (5) カラム: カラムの直径, 長さ, 材質をとりあげる。また並列, あるいは直列につないだカラムについても記載しておくといよい。

たとえば銅パイプの径 4mm のものを 6m と 7m と直列につないだ場合には

Cu (4mm × 6m) + Cu (4mm × 7m)

のように記載し, カラムの記載順はそれぞれの固定相液体と関連づけるようにする。

- (6) 充テン剤 (吸着剤 および 固定相液体-担液): 分離のための鍵ともいえる充テン剤は温度とともに非常に重要なデータの一つである。

たとえばフタル酸ジオクチルをセラライト C-22 の 40~60 メッシュのものに重量%で30%つけた充テン剤について記載する場合は

DOP/C-22 (40~60 mesh); 30 wt %

のようにかかけばよい。

- (7) キャリアー・ガスと流速: この項の表示は次のようにすれば簡単である。

N₂ 40ml/min, p_i 780mmHg, p_o 360mmHg

ここで p_i は入口の圧力, p_o は出口の圧力を意味するがこれらの記載されているデータは少ない。

- (8) 検出器: ガスクロマトグラフも進歩していろいろの種類の検出器が用いられている。一般にはサーミスターまたはフィラメント型の熱伝導度セルが用いられるが特殊なものとしてフレイム・イオン化検出器²⁾, あるいはβ線イオン化検出器³⁾ などがあってそれぞれ感度がちがうので, どのような種類の検出器を使用したかを知っておくことはとくに微量成分の検出にあたって必要なことである。

- (9) 他の機器との併用について: 前にのべたようにガスクロマトグラフで分離された成分が何であるかを知るには保持容量にたよるほかに, 分離したフラクションを別の方法で確認することがのぞましい。赤外吸収スペクトル, 質量スペク

トル, 紫外吸収スペクトル, あるいは他の有機化学的手段を用いて確認した例も多いが, これらに関連してフラクションをあつめるための工夫はわれわれが実際に実験するにあたってすぐに役立つもので, 補助的手段ではあるが重要な資料である。

- (10) 試料調製に関して: ガス体または低沸点液体の試料であればそのままガスクロマトグラフの試料口から入れてしまえば分析できるが, 蒸気圧の低い物質については何らかの化学操作をすることによってガスクロマトグラフ測定に試料にすることができる場合も多い。

たとえば, アミノ酸はそのままでは当然ガスクロマトグラフィーによって測定することはできないが, ニンヒドリンで酸化して炭素数の一つ少ないアルデヒドにかえて蒸気圧を高くすると測定することができる。酸化のほかにエステル化, 熱分解などいろいろ有効な前処理法があり, これらの前処理は補助的手段といっても前項にのべたフラクションの採取操作とともにガスクロマトグラフィーに関する実験操作法といった意味で大切な項目であろう。

- (11) ガスクロマトグラム: (10)までにのべたような条件で測定されたクロマトグラムの整理方法としてはできればいろいろなデータを共通に比較できるように, いわば絶対表示法といったような形になおして記載しておくのがのぞましい。しかしながら保持容量または保持時間をかえる要因はあまりも多く, おのおの勝手な条件でえたクロマトグラムからのデータを統一して整理することは不可能である。

文献にあらわれてくるデータでなく実際にわれわれが実験室でガスクロマトグラフを使ってデータをうる場合には, あらかじめ整理のためのことも考えておのおのクロマトグラムにパラメーター的に標準物質を入れるなどしてすべてのデータを統一して整理することができる(後述)が, 文献にあらわれたデータについてはやむを得ず文献に記載されているままにかきとめておく以外にない。このとき面倒でもクロマトグラムの図形をそのまま記載しておく方がよい。単に保持時間, 保持容量だけでは分離の様子がわからない。また相対保持容量のわかっているものは必ずその数値をしらべておくのととて役に立つものである。

3. 装置に関する資料 ガスクロマトグラフはまだまだ進歩改良の過程にあるため装置に関する報告がしばしば見うけられる。しかしながらガスクロマトグラフィーを利用する側にとって考えると、装置に関する文献の中で装置自体に関するもの、たとえば検出器の改良型、新型、試料注入装置、キャリアガスの流速を一定にする装置などよりはむしろ特殊な工夫をした装置、たとえば熱分解用の装置のあとにカラムをつけて分解された断片をしらべる装置、あるいは検出器のすぐあとにマススペクトロメーターをつけてこれを内蔵させた装置、あるいはカラムのつなぎ方とセルの位置を工夫した新しい装置などに興味向けられるであろう。また工場などでプラント分析に関係している人々にとってはプラント分析用のガスクロマトグラフは重要な題目である。さらに最近急に脚光をあびている分取用のガスクロマトグラフも大切な項目である。これらの装置に関する資料を整理するための分類の一例をしめす。

検出器

ガスクロマトグラフ付属装置

(たとえば試料注入装置、流量計、試料気化室など)

カラムの接続

反応用ガスクロマトグラフ管

特殊ガスクロマトグラフ

分析目的以外のための装置

プラント分析用

キャピラリー管ガスクロマトグラフ

分取用ガスクロマトグラフ

4. 分析以外への応用例 この項はガスクロマトグラフィーにとって面白い分野の開拓を示唆するものではあるが、問題が専門的分野に入ってしまうのでそれぞれの分野においてガスクロマトグラフィーときりはなして整理されるべきものであると考えられるのでここではとりあげないことにする。

5. 分類と整理 これまでのべてきたような項目にしたがって資料を整理し分類して行くわけであるが、すべての資料をすべて同じ方式で分類することはかえってあとの利用を面倒にすることになる。そこで大きくわけて(A)ガスクロマトグラフィーのデータのreview, およびガスクロマトグラムからえられるデータの整理と(B)装置に関するもの、ガスクロマトグラフィーの理論に関するもの、操作法、実験技術についての資料、分析以外への応用の二つにわけるとよい。もちろん(A)グループがデータを主体にした資料ということになる。

さてこれらの資料をシート、パンチカードなどで整理する場合、(B)についてはその中からひきだせる索

引項目の種類が少ないので分類が簡単ですむものと思われるから、普通のファイリング方式あるいはカードにとっておいて見出しをつけておく程度でもその目的は達せられよう。(A)については検索の仕方がいく通りも考えられるので、パンチカードを使用するのが適当である。つまり(A)を内容に関する資料に見出しをつけることによって普通のカード方式で整理すると、その見出しを充テン物にしておくか、あるいはガスクロマトグラムにあらわれた化合物にしておくか問題である。また両方とも満足するためには少なくとも2枚づつ同じカードを作らねばならない。

パンチカードで整理するにあたっては、あらかじめそれぞれの目的に応じて分類コードを作成しておく必要がある。クロマトグラムにあらわれる化合物を分類するにあたって特に注意しなければならないことは、カードに記載する化合物が一つの化合物としてとりあげられないことである。赤外吸収スペクトルの場合はただ一つの化合物を対象とするのに対し、ガスクロマトグラフィーの資料ではただ一つの物質のデータだけがきりはなしてとりあげられることは少なく、必ず一つの群としてとりあげられることが多い。したがって巧妙、複雑な分類コードを用いて目的とするただ一つの化合物をたちどころにえらび出すといったたぐいのコードの作成はこの場合は全く意味がなくなってしまう。ガスクロマトグラフィーのデータにあらわれてくる化合物はあくまで注入した試料を構成する成分物質の一群としてとりあつかうべきであることを頭において分類コードを作成することが必要である。しかし非常にせまい分野、たとえば脂肪酸エステルだけしかとり扱わないような研究室で、脂肪酸エステルのみについてさらに細かく各化合物毎に分類することは別問題である。

つぎに充テン剤の分類であるが、物質名でわけるか、構造でわけるか、またはこれも化合物の群でわけるのがよいかいろいろ考えられるが、これはそれぞれ各自目的にしたがって分けることをすすめたい。しかし特定な化合物名だけをとりだして、例えばDOP, TCP, PEGなどといった項目を少しばかり並べて分類しておく将来他の有効な固定相液体が登場してきたときに分類コードがたりなくなって始末におえなくなることがある。化合物名で分けるならばやはり一般的にどのようなものにも適用できるアルファベット分類がよいと思われる*。いずれにしても分類コードはある程度カードがたまってからそれらを解析して設定されることがのぞましい。

* 固定相液体と吸着剤(アルミナ、活性炭など)とは分離しておいた方がよい。

ガスクロマトグラフィーのデータ整理のパンチカードの一例を図 1, 2 にしめす。穴は 2 段になっているが特殊な目的のほかはすべて 1 段のみをパンチして用いる。図 1 はカードの表で右の欄は充テン剤についての分類である。真中の欄には I. 2 でのべた形式にしたがってデー

タを記入すればよい。

他の機器をも併用している場合あるいは試料調整に特別の工夫をしたような場合には Remarks の欄に記入する。左の欄はその他必要と思われる項目でカードを検索するためのものである。

(表) ガスクロマト・データカード見本

AUTHOR		F. T. Eggertsen, S. Groennings		SPECIAL SUPPORT Pretreated, stationary phase Mixed or combined stationary phase
JOURNAL		Anal. Chem., 30, 20 (1958)		
SUBJECT		Determination of Five-to Seven-Carbon Saturates by Gas Chromatography		aliphatic alicyclic aromatic heterocyclic
quantitative	EXPERIMENTAL	CONDITIONS		
application technique instrument column sample preparation	temperature	25°C		PHASE hydrocarbon halogen compd. oxygen compd. sulfur compd. nitrogen compd. phosphorus compd. inorganic organometallic organosilicon compd. polymer commercial name others
	column	Cu (1/4 inch x 50 feet)		
	stationary phase support	Squalane/C-22(14-48 mesh); 3%		
	carrier gas flow rate	He 65 ml/min.		
	detector	T.C. Cell		
Silica gel charcoal molecular sieve alumina others	REMARKS	The eluted hydrocarbons were detected as CO ₂ by oxidizing copper oxide.		STATIONARY
GDCO COPYRIGHT © 1963 GAS CHROMATOGRAPHIC DATA COMMITTEE OF JAPAN				

図 1

(裏)

図 2

		7 4 2 1 0 7 4 2 1 0 7 4 2 1 0 7 4 2 1 0 7 4 2 1 0																											
		1 2 1 2 y x w v u t s r q p o n m l k j i h g f e d c b a																											
4	GENERAL	AUTHOR																										41	
5	BOOK	JOURNAL																										40	
6	LIT. REVIEW	SUBJECT																										39	
7	DATA REVIEW																											38	
8	DATA CARD																											37	
9	THEORY																											36	
10	COLUMN EFFICIENCY																											35	
11	APPLICATION																											34	
12	QUAL. ANALYSIS																											33	
13	QUANT. ANALYSIS																											32	
14	TRACE ANALYSIS																											31	
15	PLANT CONTROL																											30	
16	ACCURACY, ERROR																											29	
17	SPECIAL TECHNIQUE																											28	
18	SAMPLE PREP																											27	
19	COMBINATION OTHER METHOD																											26	
20	ST. PHASE POLARITY																											25	
21	MISC.																											24	
22																												23	

図 3

図2はカードの裏面で真中の広いスペースにクロマトグラムおよび保持容量値を記載する。左右のすべてのホールを用いて化合物を分類する。このカードは一つのクロマトグラムについて一枚作製するようにつくられている。これらのカード集は日本分析化学会ガスクロマトグラフィー・データ委員会より近く発刊される予定である。さきに述べた(B)グループを対象とした分類カードの1例を図3にしめておく。

II. 対数尺使用によるガスクロマトグラフィーのデータ表示法²⁾

ガスクロマトグラフィーにより定性分析を行なう際、クロマトグラム上に分離記録された各ピークに相当する化合物の種類決定にはピークの形そのものは利用されず、ただクロマトグラムの時間軸上のピーク位置、すなわち保持時間またはそれから導かれる保持容量が用いられている。しかしこれらは測定条件および使用装置の特性によって支配される量であって共同利用性がない。そこで測定条件等の影響をできるだけ差引いた残りの物理量によってこれを同定の尺度、あるいは測定データの表示法とすることが望ましい。

各物質特有の保持容積を表示する場合、このままでは種々の因子により影響をうけるので、標準物質の保持容量と被検物質のそれとの比、すなわち相対的保持容量をとれば、第1近似としてそれは温度ならびにカラム内の充テン物質の種類のみによって決まる各物質特有の定数

となることが知られている。

また任意の流速で得たクロマトグラムについて、空気のピークを原点とした各ピークの時間軸上の距離の対数をとれば、保持時間の大きい物質に対してもそれを小さな値として表現できる。

われわれはこれらの事実より、対数尺を用いて次のようにガスクロマトグラフィーのデータ表示を行なっている。すなわち保持時間の広範囲に異なる成分物質を含む試料によるクロマトグラム上の各ピークについて、それらの原点よりの距離をミリメートル単位でよみとれば、対数尺によりただちにこれらは比較的狭い範囲の一直線上の点としてグラフ表示ができる。通常のグラフ用紙上に表示するには図4に示すような1, 10, 100, ……等

図 4 ガスクロマトグラフィー用対数尺

の数値の間隔が 10 cm となる対数尺を作製使用するのが適当である。図5の(a), (b)のように同じ成分を含む試料について同温度、同分離剤で行なうかぎり、他の実験条件のもと、あるいは任意の装置で得たクロマトグラムから各物質の時間軸距離をよみ、対数尺目盛上の標準物質についての値をさきに得たグラフ位置に合わせれば、他の物質の位置もグラフ紙上で再現性よく一致する。このことは図6(a), (b)に示されたA, B, C, S

図 5 成分 A, B, C を含む試料に内部標準物質 S を入れて測定したガスクロマトグラム。(a), (b) は同一温度, 同一カラム充填物質使用, ただし流速その他の条件は異なる。

図 6 (a) 図 5 で読んだ時間軸距離 $x_A, \dots, x_C$ を対数尺目盛上にとってグラフ用紙に記入する。(b) 異なった条件で得たクロマトグラムより読んだ $x'_A, \dots, x'_C$ を同じ対数尺によりグラフに合わせると一致する。

の位置の間隔を較べれば分る。すなわち異なった測定における流速の差は対数尺の移動によって自動的に消去される。また標準物質としては、内部標準物質をとくに入れなくても測定ずみの物質中から任意のものを選ぶ利点がある。これらのことは対数グラフ用紙を使用した場合には行なえない。カラム中の圧力降下が少ない場合はこの対数尺上に図 6 の対数尺左端下辺に示されたように別に流速の対数値を同じ尺度で逆方向に目盛れば、任意の流速での各物質の保持時間が求められる（圧力降下が大きい場合は数点の測定を行ない内挿により流速目盛をつくる必要がある）。さらに 図 7 のように標準物質の位置に対数尺の 1, 10, ……等を合わせれば、各物質の対数尺の値はそのまま相対的保持容量となる。なお時間軸を横座標とし各ピークの高さまたは面積を縦座標にと

図 7 図 6 で得たグラフの標準物質 S の位置に対数尺の 1 あるいは 10 の位置を合わせたときの他の物質の目盛はそのまま相対保持容量となる。

て各点において高さまたは面積に比例した長さの線をひけば相対的量的関係もみやすい。

原理は次のように第 1 近似として保持容量 (R_v), 流速 (F), 保持時間 (R_t) の間に $R_v = F \cdot R_t$ の関係が成立すると仮定できるので, 標準物質 (s), 被検物質 (a) についての異なった測定値間に次の関係が成立する。

$$R_v^s = F \cdot R_t^s = F' \cdot R_t'^s$$

$$R_v^a = F \cdot R_t^a = F' \cdot R_t'^a$$

これより

$$\ln R_t^a - \ln R_t^s = \ln R_t'^a - \ln R_t'^s$$

すなわち異なった測定における被検物質と標準物質の保持容量の対数値の差は等しいから, 標準物質の保持時間の対数値をグラフ用紙上で一致させれば被検物質のそれとも一致することになる。また上式より任意の物質について

$$\ln R_v = \ln R_t + \ln F = \ln R_t' + \ln F'$$

$$\ln R_t - \ln R_t' = -(\ln F - \ln F')$$

すなわち保持時間と流速の目盛関係が求められる。

さらに

$$\ln \frac{R_v^a}{R_v^s} = \ln \frac{R_t^a}{R_t^s} = \ln R_t^a - \ln R_t^s$$

すなわち標準物質の対数尺上の位置を 1 とするとき, 被検物質の位置は R_t^a/R_t^s すなわち相対的保持容量 R_v^a/R_v^s をあらわす。この方法は保持容量の対数値と同族体系列における炭素数, および絶対温度の逆数等との間の直線関係, ならびに異なった分離剤による保持容量の対数値を座標とする 2 次元のグラフ表示にもただちに使用し得て便利である。

文 献

- 1) Chromatographic Data, supplement to the *Journal of Chromatography* Vol 1. (1958)
- 2) 竹田, 益子, 工化 62 1798 (1959)

(p. 143 の脚註)

窒素をキャリアーにして水素をまぜカラムを出たあとで点火しておく。キャリアーガス中に有機物の蒸気が混つてくると炎の電気伝導度が増すのでこれを増幅測定する。

カラムからでてきたキャリアーガス (アルゴン) 中の有機物分子が β -線で励起された 11.6eV の準安定アルゴンと衝突してイオン化されて生じたイオン電流をはかる。